

конкурсна сесия
„ИНТЕГРИРАНИ НАУЧНИ ЦЕНТРОВЕ В УНИВЕРСИТЕТИТЕ”

О Т Ч Е Т

за втория етап и
ОБОБЩЕН ОТЧЕТ ЗА ЦЕЛИЯ ПЕРИОД
на ПРОЕКТ GAMA

Договор - ***Ф Н И Д О 02-70 /11.12.08***

Green Analytical Methods Academic Centre	УНИВЕРСИТЕТСКИ ЦЕНТЪР ЗА РАЗВИТИЕ НА ЕКОЛОГИЧНО ЦЕЛЕСЪОБРАЗНИ МЕТОДИ ЗА СЛЕДОВИ АНАЛИЗ НА ОБЕКТИ ОТ ОКОЛНАТА СРЕДА Green Analytical Methods Academic Centre GAMA http://GAMA.argon.uni-plovdiv.bg
--	---



БАЗОВА ОРГАНИЗАЦИЯ
ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ”

Координатор:
доц. д-р Веселин Йорданов Кметов
Юли 2012 г.

ПРИЛОЖЕНИЯ ОТЧЕТ ГАМА ДО 02-70

№	ВИД	НОМЕР В ПРИЛОЖЕНИЕТО
1	СТАТИИ (26) (2 в разработка) ГЛ. КНИГИ (2)	[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26] [27,28] [29,30]
2	ПОСТЕРИ (31)	[31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55, 56,57,58,59,60,61]
3	ДОКЛАДИ (18)	[62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80] [81,82]
4	ДОКТОРАНТИ Дипломанти	[83,84,85,86] [87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100]
5	ПРИЛОЖНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ	[101] – лабораторен дневник [101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118, 119,120,121,122,123,124,125,126,127]
6	УЧЕБНИ	[128,129,130,131,132,133,134] [135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151]
7	АДМИНИ- СТРАТИВНИ И ПРОЕКТИ	[152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168] [169,170,171]
8	ОТЗИВИ	[172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189]

СЪДЪРЖАНИЕ:

1. НАУЧЕН ОТЧЕТ ЗА ПОСЛЕДНИЯ (ВТОРИ) ЕТАП НА ПРОЕКТА GAMA	
1.1 Описание на инфраструктурното осигуряване на втория етап.....	1
1.2. Таблица – изпълнение на работната програма за ВТОРИЯ етап (юли 2010 – юли 2012) от проекта GAMA	3
1.3. Заключение относно изпълнението на втория етап	15
2. ОБОБЩЕН НАУЧЕН ОТЧЕТ ЗА ЦЕЛИЯ ПЕРИОД	
ДЕКЕМВРИ 2008 – ЮНИ 2012 г.....	16
2.1. Описание на дейностите по GAMA	17
2.1.1 <u>Материална база и инфраструктура</u>	17
2.1.2. <u>Организация на консорциума</u>	23
2.2. Научно-изследователски резултати и постижения	
2.2. 1. <u>Развитие на Зелени методи за следови анализ</u>	27
2.2.2. <u>Зелени методи за предварителна пробоподготовка за анализ</u>	27
2.2.3. <u>Методи за миниатюризация и автоматизация на анализа</u>	30
3.2.3. <u>Получаване и обработка на данни</u>	32
2.3. Научно-приложни изследвания	
2.3.1. <u>Приложни изследвания</u>	34
2.3.2. <u>Трансфер на знания</u>	37
2.3.3 <u>Подпомагане на други проекти</u>	37
2.4. Обучение	39
3. ПРИЛОЖЕНИЯ КЪМ НАУЧНИЯ ОТЧЕТ	42
4. РЕЗЮМЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ	
1.1. Резюме на български език	53
1.2. Резюме на английски език.....	54
5. ОБОБЩЕН ФИНАНСОВ ОТЧЕТ Приложения към финансовия отчет	
1.3. Консолидиран финансов отчет по изпълнение на разходите по GAMA проекта	
1.4. Финансов отчет , списък на разходите и копия на разходните документи на базовата организация <u>Пловдивски Университет „Паисий Хилендарски”</u>	
1.5. Финансов отчет , списък на разходите и копия на разходните документи на партнираща организация <u>Софийски Университет „Св. Климент Охридски”</u>	
6. СПРАВКА ЗА ДЪЛГОТРАЙНИ МАТЕРИАЛНИ АКТИВИ	
7. ПРОТОКОЛ ЗА ПРИКЛЮЧВАНЕ НА ПРОЕКТА	

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

АУ	Аграрен университет
БФ	Биологически Факултет
ЗОП	Закон за обществените поръчки
ИАОС	Изпълнителната Агенция по Околна Среда
ИГАС	Изследователската Група по Атомна Спектрохимия
КАХКХ	Катедра аналитична химия и компютърна химия
НПД	Научно приложна дейност
НЦОСУР	Националния център по околна среда и устойчиво развитие
ОП	Обществена поръчка
ПАВ	Повърхностно активно вещество
ПУ	Пловдивски университет
РИОКОЗ	Регионална инспекция за опазване и контрол на общественото здраве
СУ	Софийски Университет
UA	Университета в Аликанте
УХТ	Университет по хранителни технологии
ФНИ	Фонд Научни Изследвания
ФФ	Физически Факултет
ХФ	Химически Факултет
7 FP	Седма рамкова програма
ASDI	Дискретно пробовъвеждане със сандвич тип въздушно сегментиране
BioSupport	Проект по FP7-REGPOT-2009-1 № 245588 Р-л Проф. Иван Минков
CE	Капилярна електрофореза (Capillary Electrophoresis)
CPE	Cloud Point Extraction – екстракция при температура на коагулация
ETAAS	Електротермична атомно-абсорбционна спектрометрия
FAAS	Пламъкова атомно-абсорбционна спектрометрия
ICP-MS	Масспектрометър с индуктивно свързана плазма
ICP-OES	Оптико-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма
ILE	Екстракция в йонни течности (Ionic Liquid Extraction)
ISIM	Унифицирани методи, независими от матричния състав (Initial Sample Independent method)
HS-SDME	Микроекстракция в единична капка от паровото пространство
MNPs	Магнитни нано-частици
MW	Микровълново поле
SQ	Полуколичествен анализ
SPE	Твърдофазна екстракция (Solid Phase Extraction)
US	Ултразвуково поле
WG	Работна група

1. НАУЧЕН ОТЧЕТ ЗА ПОСЛЕДНИЯ (ВТОРИ) ЕТАП НА ПРОЕКТА GAMA

1.1 Описание на инфраструктурното осигуряване на втория етап

Съгласно договор ДО 02-70 INZ 01/0106 от 11.12.2008 г., първият (18 месечен) етап на GAMA проекта приключи през месец Юни 2010г. Работният колектив изготви отчет, съобразен с изискванията на ФНИ и го предаде на Фонда в предвидения срок. Подобно на други проекти, приемането на отчета и финансирането на втория етап се забави. През първия период бе проведен търг и бе доставена и инсталирана основната апаратура ICP-MS, която стана ядрото на интегрирания университетски GAMA лабораторен комплекс. Базовата организация - ПУ бе притеснена поради вече сключения договор за доставка на апаратурата по търга за обществена поръчка, съгласно който от първия етап бяха изплатени 57% от стойността на научната апаратура, а останалите 43% (129 хиляди лева) следваше да бъдат платени най-късно до края на септември 2010 г. Във връзка с това бяха търсени контакти с Фонда чрез телефони разговори и електронни писма. На 30 септември бе изпратено официално запитване до Управителя на Фонда Проф. Е. Хорозов [157], на което получихме отговор Изх № 92/6 от 12 октомври 2010 г., че ситуацията е идентична за всички договори и се чакат принципни решения от Изпълнителния съвет на Фонда. С писмо от Л. Йонова (Секретар на НЕК по биология и медицински науки), от 23.11.2010 г. ни бе изпратен анекс към договора с промяна на общата сума от 499 000 лв на 361 775 лв. и предоставени средства за втория етап от 112 275 лв. Анексът бе подписан на 09.12.2010 г. и средствата за изпълнение на втория етап бяха приведени по сметката на БО ПУ на 13.12.2010 г., - дата която се и приема за начало на втория работен етап. При настъпилата промяна във финансирането на проекта, GAMA партньорите от консорциума сключихме ново споразумение за разпределение на средствата за втория етап – вж. приложение[165]. В споразумението се прие че:

- i) средствата по втория транш ще се насочат към БО ПУ за изплащане на ICP-MS апаратурата и нейната поддръжка;
- ii) трябва да се изготви анекс към договора с фирмата доставчик по търга, като се изплати частта на вече доставения и пуснат в експлоатация ICP-MS спектрометър, а отпадне опцията за доставка на FAAS ;
- iii) участниците в Консорциума приемат работната програма предложена на Фонда за втория етап.

Липсата на достатъчно средства и възможност за изплащане на цялата сума по проведената процедура по ОП наложи подписване на анекс [153] (24.01.2011 г.) към договора №11 от 08.07.2009 г. за доставка с фирма Т.Е.А.М. ООД, в който бе уредено изплащането на остатъка от 84600 лв. за инсталирания ICP-MS спектрометър Agilent 7700 и отпадането на доставката на включения в договора 1 бр. пламъков атомно-абсорбционен спектрометър (FAAS).

За настъпилата промяна в инфраструктурното обезпечаване на проекта Фондът бе уведомен с писмо от 17.12.2010 г. (вж приложение [158]). На това писмо официален отговор не бе получен.

Изпълнението на втория етап 13 декември 2010 – 13 юни 2012 г. на GAMA проекта протече съгласно актуализираната работна програма и финансово разпределение прието от партньорите на консорциума.

От приведените средства бе изплатен дължимия на фирма Т.Е.А.М. ООД остатък за инсталирания и работещ ICP-MS Agilent 7700 спектрометър. Лабораторния комплекс продължи интензивната си работа по изпълнение на целите на GAMA проекта. Интегрираният лабораторен център бе осигурен с материали, консумативи, реагенти и литература. В предвидения срок по договора за гаранционно сервизно обслужване бе отстранена дефектирала перисталтична помпа на спектрометъра и бе заменена с нова. Подменени бяха износените интерфейсни конуси и тръбички за пробовъвеждащата система и бяха закупени нови (4 942 лв.). Допълнително бяха закупени хидридна

система и многофункционална система за магнитна бъркалка с контролирано нагряване (2182 лв). За втория етап перото за апаратура и консумативи бе надвишено с близо 6700 лв. Това считаме за позитив на отчета, тъй като проектът е инфраструктурен и основен приоритет на конкурсната сесия, по която той се финансира е набавянето на научна апаратура.

За времето от края на първия период и за част от втория, се наложи да бъдат похарчени повече средства в перото - заплащане на млади учени. Тук преразходът спрямо планувания за втория етап средства е в размер на 1666 лв. Разходите бяха наложени от желанието на колектива да задържи назначения по проекта млад специалист химик-изследовател Стефка Начкова [154]. Тя бе обучена за работа с новата апаратура, по голяма част от операторските задължения за настройка и поддръжка на ICP-MS спектрометъра и бе в услуга на всички изследователи ползващи GAMA центъра. Ще си позволим да припомним обаче, че за първия етап от планувания 30 400 лв средства за възнаграждения бяха изразходвани само 23 777 лв. Приоритетът инфраструктура и привличане на млади кадри ни мотивира да ограничим предвидените средствата за възнаграждение за труд на членове на колектива и за втория етап те не са изплатени в пълния размер на финансовия план (самият Ръководител на проекта не е получил възнаграждение за втория етап). От септември 2011 г. Начкова бе назначена на асистентска позиция към катедрата и продължи да работи като член на академичния състав, без да е на издръжка на GAMA.

Икономисани са средства за разпространение на резултатите.

Партньорите от СУ използваха част от финансовия остатък (4126 лв) от първия етап, прехвърлен към втория, за реализиране на задгранична командировка в Италия и участие в „36 Конференция по Аналитична химия на околната среда” (2946 лв.), а останалата част за материали, аргон и химикали.

Подробно описание на разходите и документацията по тях е дадена в раздела на финансовия отчет.

За близо две годишния период юли 2010 – юни 2012 GAMA интегрирания университетски център утвърди и разшири своя потенциал. Много активно и резултатно през втория проектен период се разви сътрудничеството между изследователите в Пловдивския университет и Аграрния университет. Проведен бе значителен обем експериментална работа в GAMA лабораторния комплекс с групите на проф. дхн Красимир Иванов и на доц. д-р Аланджийски. Разви се сътрудничеството с БАН като към консорциума се присъедини и проф.д-р Лиляна Юркова от ИБЕИ-БАН.

Разпечатка от работния дневник на ICP-MS спектрометъра с кратко описание на експерименталната работа по съответните месеци и създадените методи и файлове с информация представена в [101].

Описание на изпълнението на работната програма за втория етап е представено в таблицата за отчитане на работната програма в следващата точка. Общите резултати и достижения на GAMA проекта са посочени в Обобщения отчет.

1.2. Таблица – изпълнение на работната програма за ВТОРИЯ етап (юли 2010 – юли 2012) от проекта GAMA

Тип А К Т И В Н О С Т	Изпъл- нители	Срок (брой месеци)	ПЛАНИРАНИ Резултати	ИЗВЪРШЕНИ ДЕЙНОСТИ и ПОСТИГНАТИ РЕЗУЛТАТИ
I. ОРГАНИЗАЦИОННИ				
1. Контролни семинари	Административен борд	2 заседания на работните групи	Определяне на текущите задачи по завършване на аналитичните методики за наблюдаваните обекти и следови елементи. Планиране на експерименталната дейност и разпределяне на времето за използване на апаратурата за нуждите на отделните работни групи. Дискусии по напредъка и проблемите при конкретните GAMA изследвания.	- Проведена е среща с членовете на консорциума и е обсъдена финансовата промяна на условията по проекта <u>декември 2010г.</u> - Изготвено е споразумение между партньорите – ПУ, СУ, АУ и УХТ за финансовото разпределение на средствата по втория етап <u>декември 2010 г.</u> [165] - Проведени са срещи с между Координатора на проекта и контактните лица за съгласуване на работата по проекта – със СУ проф. Румяна Джингова – <u>април 2011г.</u>; АУ – проф. Красимир Иванов – <u>март, април, декември 2011г.</u>, <u>май 2012 г.</u>, с УХТ - доц. Калинчо Иванов – <u>януари 2011г.</u> и <u>май 2012 г.</u> - От отдела отговарящ за финансовото обслужване на проекта НПД-ПУ бе въведена практика за ежемесечно изпращане на електронна таблица с информация за текущото състояние на сметката по GAMA, и одобрените разходи за всеки работен месец. С посредничеството на Зам. Ректора проф. Г. Андреев бе направен (за съжаление) неуспешен опит за предоговаряне на 7-те % предвидени отчисления за БО и пренасочване на част от тях към изплащането на закупената GAMA апаратура <u>декември 2010-януари 2011г.</u> - Изпратени и разпространени са покани към членовете на GAMA консорциума и партниращите организации за предстоящи семинари, срещи и изяви касаещи GAMA: Аналитика 11 [75], Аналитика 12 [79], 9-та конференция по химия [167], Съвместен семинар на ХФ при ПУ, BioSupport и Thermo Scientific [76,78] - Подписано е споразумение за посещение на студенти от УХТ в GAMA центъра за обучение и демонстрации на аналитичната апаратура [177]. - Проведени бяха срещи с новото Ректорско ръководство на ПУ за запознаване с работата по проекта. На посещение в GAMA лабораторния център (<u>юни 2011г.</u>) бе поканена проф. Невена Милева – Зам. Ректор по наука и международно сътрудничество на ПУ, с която бяха дискутирани възможности за подобряване на материалната база – изграждане на лаборатория за пробоподготовка и обновление на докторантското училище. Обсъждан бе вариант за разполагане на лаборатория към GAMA центъра в новостроящия се корпус на гърба на Ректората на ПУ. - Ректорът на ПУ доц. Запрян Козлуджов бе гост на GAMA и бе запознат с целите на проекта <u>февруари 2011г.</u> - Със съдействието на Ректорското ръководство на ПУ под ръководството на Пом. Ректора Румен Киров, със средства и по проекта BioSupport, бяха ремонтирани и изцяло подновени лабораторията за обработка на проби (нови плотове и камина), модернизирано бе докторантското училище <u>декември 2011-март 2012г.</u> - Интегрирания университетски център GAMA, допълни своя инструментариум <u>декември 2011</u>

				– март 2012 г. , като чрез BioSupport бяха закупени и инсталирани емисионен спектрометър с индуктивно свързана плазма с двойно наблюдение на плазмения факел - ICP-OES iCAP 6300 Thermo Scientific и микровълнова система за разлагане на проби под налягане до 30 bar , TV наблюдение и инфрачервен сензор за безконтактно индивидуално отчитане на температурата на всеки от 12-те съдчета - модел Ethos One на Milestone. - Обновената лаборатория и новите апарати закупени по BioSupport бяха открити от Ректора на ПУ доц. Запрян Козлуджов на тържество на <u>11 април 2012 г.</u> [168], Събитието получи широк медиен отзвук в електрони и печатни медии, където заедно с BioSupport, бе рекламиран и GAMA проекта. - Проведена бе заключителна кампания за набиране на материали и документи за подготовка на крайния отчет на GAMA проекта – май-юни 2012г.
2. Актуализация на договора с фирмата доставчик – отказване на допълнителната окомплектовка и FAAS апаратура.	ПУ	01.2011 до 02.2011	Превеждане на втория транш от средствата по търга за изплащане на инсталирания ICP-MS	- Организиран са оперативни заседания с участие на Пом. Ректора Румен Киров, Директор НПД Весела Казашка и юриста на ПУ Иво Кемалов за изготвяне на анекси към договора за доставка на апаратура с TEAM <u>януари 2011</u>. - <u>24 януари 2011г.</u> е подписан анекс и изплатен остатък от дължимата сума за доставка на ICP-MS спектрометъра Agilent 7700 [153]. - Подменена бе дефектирала перисталтична помпа на ICP-MS спектрометъра извършен гаранционен ремонт от сервисния инженер на TEAM Данаил Йорданов – <u>май 2011г.</u> - Направен бе опит за договаряне с фирма Agilent за получаване на дарение - газ хроматограф и интерфейс за свързване към масспектрометъра, с който да се осигури възможност за изследвания на органометални съединения чрез GC-ICP-MS. Проведени бяха срещи с представители на Agilent – Dr. Uwe Notzel и Dr. Branko Slavica, с чието съдействие бе изготвен проект и заявление за получаване на дарение <u>февруари 2011г.</u> За съжаление все още няма решение и официално становище по това начинание.
3. Актуализиране на интернет страницата на GAMA проекта		постоянен от 01.2011 до 05.2012	Поддържане на актуална информация за текущите семинари, срещи и постижения за ефективен контакт между членовете на колектива, работещи в различни академични звена.	- страницата на GAMA проекта се поддържа на обявения адрес http://www.gama.argon.uni-plovdiv.bg/ - Публикуван е отчетът на първия етап на проекта в сайта на GAMA. - Качена е кореспонденцията с Фонда и информацията, касаеща финансирането на втория етап. - Текущо се публикуват обяви за мероприятия свързани с активностите на GAMA проекта. - Създадена е галерия със снимки имащи отношение към активностите на проекта. - На сайта е качена и електронна версия на настоящия отчет <u>юли 2012г.</u>
4. ОТЧЕТ към НФНИ	Административен борд	1 месец 05.2012	Изготвяне и предаване на краен отчет	- <u>7 юни 2012г.</u> от партньора СУ са получена в БО ПУ фактурите и документите за разходите на остатък на приведените за първия етап и прехвърлени за втория етап средства. - работната група от АУ получи възнаграждение за труд по ведомост от БО ПУ – <u>декември 2011 г.</u> и няма задължения за финансово отчитане на втория етап. - УТХ възстанови на БО не изразходвани средства от първия етап в размер на 5,30 лв. От поделение НПД при ПУ бе събрана цялостната документация по изразходваните средства по втория етап и за цялостния период на проекта от страна на БО ПУ. Обобщеният финансов отчет бе предаден на координатора на проекта на <u>30 юни 2012г.</u>

II. ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ				
1. “Зелени” методи за предварителна обработка на проби	WG-1	15 месеца	Разработване на унифицирани методи (<i>Initial Sample Independent Methods</i>), относително независими от първоначалния матричен състав на храни, хранителни добавки, растителни проби и почви.	- Разработената през първия етап на проекта методика на микровълново-подпомогната екстракция при температура на коагулация за екстракционна система: водна фаза pH=7/Triton X-100/APDC [42], бе развита през втория етап и бе успешно приложена в комбинация с различни методи на атомната спектроскопия. Освен пламъковия атомно-абсорбционен анализа на Zn, Cu, Pb и Cd реализиран с CPE за ефервесцентни витамини с микро-минерали [5], бе разработено и приложение за определянето на Zn ,Cu, Pb, Cd, Co, Ni, In и Bi в лекарствени таблетки за перорална употреба (Cохamin) [54]. В този случай като част от процеса на пробоподготовка бе разработена и процедура за киселинна минерализация. Важно е да се отбележи, че при анализа на Сохamin бе сменена крайната инструментална техника за елементна детекция, като вместо FAAS бе използван ICP-MS. Идеята бе да се интензифицира аналитичната процедура, чрез възможност за групово определяне на много елементи и да се постигне намаление на разхода на време, енергия и консумация на реактиви, като „Зелени” характеристики. - Установена бе много добра толерантност на индуктивно свързаната плазма по отношение на фазата, съдържаща преконцентрираните аналити получена след провеждането на MW-CPE. В предходния етап на проекта, процедурата на CPE бе успешно комбинирана и с трета инструментална техника за елементен анализ – ETAAS [88]. Следователно разработените и оптимизирани методи на екстракция при температура на коагулация се комбинират много добре с представителите на семейството на инструменталните методи за атомна спектроскопия. - Главните предимства, които се постигат чрез прилагането на процедурата за разделяне и концентриране (MW-CPE с APDC), спрямо директния инструментален анализ, са: - отстраняване на матричните ефекти и понижаване на методичните граници на откриване. - В направлението разработване на унифицирани методи (Initial Sample Independent Methods), е тествано приложението на вече оптимизираната и използвана за елементен анализ на фармацевтични продукти MW-CPE с APDC и за анализа на следи от тежки метали в храни. Проведени бяха експерименти за разработване на аналитични процедури за анализ на риба - (рибни консерви от търговската мрежа). Доказано бе, че чрез предложената процедура за разделяне и концентриране от матрицата на хранителните проби, се постигат възпроизводими аналитични добиви за елементите Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и Bi [53]. Установено бе, че за всички изброени аналити степента на аналитичния добив се запазва независимо от тежката матрица, типична за пробите от консервираната риба. Аналитичните добиви са статистически идентични с тези при използването на моделни разтвори, приготвени в дестилирана вода. - За елементите изследвани при анализа на фармацевтични продукти (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и Bi) [5,54] също бяха установени статистически идентични аналитични добиви при условие, че матрицата от лекарствени таблетки е коренно различната от тази на консервирана риба. Настоящото е доказателство за унифициращата способност на екстракцията при температура на коагулация, като метод за разделяне и прекоцентриране при анализ на следи от елементи. Замяната на традиционните органични разтворители с малки количества нетоксични повърхностно активни вещества, новите подходи за микровълново подпомогната екстракция и
А) Валидиране и внедряване на разработените на първият етап от проекта методи за предварително разделяне на следови елементи, основани на Екстракция при температура на коагулация.	(ПУ,CY AU-Spain)	от 01.2011 до 09.2011		
Б) Изследване на нови системи за Екстракция при температура на коагулация в съчетание с микровълнова агитация (CPE+MW)	(ПУ,CY, AU-Spain)	от 06.2011 до 12.2011		

			възможността за работа при неутрално рН са ясени белези за причисляване към „Зелените” аналитични методи. Подобни експерименти бяха проведени и за контрол на органични замърсители, но те са обект на финансиране на друг проект и не са включени в настоящия отчет. -В изследванията, касаещи анализа на хранителни проби се включи студентката Анна Христова (III курс, редовно обучение, спец. Химия с Маркетинг). Нейното усърдие, постигнатите резултати и натрупаният опит послужиха тя да спечели стипендия по проект “Студентски стипендии и награди”, съфинансиран от Европейския социален фонд по оперативна програма “Развитие на човешките ресурси 2007 – 2013 г.”
В) Разработване на методи за Твърдофазна екстракция (SPE) с помощта на наночастици: В1) Разработване на методи за групово разделяне и концентриране на следови съдържания от елементи върху наночастици от магнетит и смесени магнитно активни частици. В2) Разработване на методи за синтез и аналитично приложение за SPE на наночастици от злато.	(ПУ,СУ, AU-Spain)	от 01.2011 до 03.2012	- Значителни усилия бяха положени за развитие на нови методи за твърдофазна екстракция чрез наночастици притежаващи магнитни свойства. Оптимизирана бе методика за синтез на частици от магнетит и мангано-ферит [44,80]. - С активното съдействие на доц. Пламен Пенчев в лабораторията по молекулна спектроскопия при ПУ, бяха проведени изследвания на синтезираните наночастици с използване на Raman микроскоп и Raman спектрометър Vertex 70. С помощта на партньорите от UA бе проведено микроскопско наблюдение и са охарактеризирани мостри от наночастици изпратени в Испания. Получени са статистическите разпределения на размерите на наночастиците от - $MnFe_2O_4$ и Fe_3O_4, чрез използване на модерен трансмисионен електронен микроскоп с висока разделителна способност [1]. - Проведени са изследвания на SPE за групово разделяне и концентриране на голям брой елементи след образуване на комплекси с APDC и адсорбирането им върху повърхността на магнитно активни наночастици в следните направления: - използвани са частици с модифицирана чрез силиконизиране повърхност и не-модифицирана повърхност при SPE на V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb и Cd и последващ ICP-OES анализ [22,46,59]. Постигнати са количествени аналитични добиви за Co, Cu и Ni, докато за останалите елементи добивите са в интервала 60-85 % . При немодифицирани наночастици добивите са над 90 % с изключение на Cd – 72 %. Повърхностната модификация със силиконизиране - SMnNPs е направена с цел - от една страна превенция на разтварянето на материала при киселинното елуиране и запазване на твърдата фракция от сорбента, и от друга намаляване на матричното натоварване на плазмения разряд при последващ анализ [22,46,59]. Охарактеризирани са спектралните пречения и са избрани подходящи линии за ICP-OES анализ на определяемите елементи. - Разработена е нова методика за ICP-MS анализ на V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd и Pb в моделни разтвори и човешка урина чрез не-модифицирани магнитни наночастици - $MnFe_2O_4$ NPs-SPE-ICP-MS [1]. - Оптимизирани са условия за ефективна и устойчива екстракция, процедура за елуиране на аналитите, инструментални параметри на определяне. - Предложените нови методики са валидирани чрез анализ на CCM - Seronorm™201205 [1] и Medisafe05404 [46], и чрез метода добавено-намерено приложен към лабораторна проба урина [1,46].

Г) Създаване на комбинирани методи за изследване на различни форми на присъствие Г1) Изследване на форми на присъствие на фосфор в почви и растения Г2) Комбинирани методи за изследване на токсични форми на присъствие на елементи в екологични обекти	(АУ, ПУ, СУ)	от 02.2011 до 07.2011	- Започнати са експерименти за разработване на твърдофазна групова екстракция на следи от 22 елемента върху златни наночастици AuNPs. Използвани са методи на еднофазна редукция на $[\text{AuCl}_4]^-$ във водна среда с три различни редуциращи агента: тринатриев цитрат, хидразиниев сулфат, оксалова киселина и L- цистеин [52]. Получените златни наночастици без повърхностен слой и повърхностно модифицираните са изследвани като потенциални сорбенти за твърдофазна екстракция. Чрез UV-VIS спектрофотометрично измерване и чрез използване на приближени модели на уравнението на Mie, е определен размерът на получените частици .Същите са охарактеризирани и в UA чрез ТЕМ. -Постигнато е количествено задържане върху златните наночастици за елементите: Ag, Cd, Sn, Pb, Ga, Bi, Co, Pd, Cr, Hg, Ni, Pt, Be, Mn, но за някои елементи - Cu, V, As, Rh, Tl, U, Te и Se задържането е само частично [84]. Условията за провеждане на сорбционния процес предстои да бъдат допълнително оптимизирани. - Съвместно с партниращата страна UA са разработени методи за определяне на органокалаени съединения с алифатни и ароматни заместители – монобутил калай, дибутил калай, трибутил калай, монофенил калай, дифенил калай, трифенил калай. За анализ са използвани GC-MS спектрометри в Катедрата по аналитична химия в Университета в Аликанте Испания [21,47,48] <u>февруари-юли 2011г.</u> - Създаден е нов метод за течна-течна микроекстракция в октанол на органокалаени съединения чрез вортекс стимулиране – <u>март – юли 2011 г.</u> – [48]. Изследвана е възможността за използване на два дериватизиращи реагента натриев тетраетил борат и калиев тетрафторофенил борат KB(4Cl-Ph)- тетракис. Последния е нов дериватизиращ реагент, който позволи груповото определяне на монометил калай, диметил калай, триметил калай, монобутил калай, дибутил калай, трибутил калай, монофенил калай, дифенил калай, трифенил калай) [16,60] - Важна агрохимична оценка е установяването на връзката - общо количество фосфор – P_{tot} и количеството подвижен фосфор P_{ext}. Съвместно с АУ бяха направени сравнителни изследвания на стандартни и новоразработени методики за подобни експертизи [49]. Анализирани са 50 почвени проби от различни краища на България, както и пет ССМ на различни типове почви <u>февруари – юни 2011г.</u> [3].- Темата касаеща специалния анализ на елементи в природни обекти се развива от партньорите от СУ [4,37]. Довършени са и са представени изследвания от първия етап на проекта, тъй като по втория етап за СУ не бе предвидено финансиране. - Адсорбция на йони на някои преходни метали [Cu(II), Fe(III), Cr(III) и Au(III)] върху лигнит-базиран модифициран чрез окисление въглерод е представен от колектив с участие на ИОНХ-БАН в [10]. Изучени са адсорбционни свойства по отношение на някои метали на наноструктурирани хибридни материали съдържащи алуминий [7,19]
Д) Изследване на нови системи за Капилярна електрофореза (СЕ) и Екстракцията в йонни течности (ILE) в	(ПУ, АУ-Spain)	от 10.2010 до 03.2011	- С активното участие на инж. Ст. Тенев бе конструирана лабораторна система за капилярна електрофореза, която бе свързана към ICP-MS спектрометъра. За целта бе използван разработен в UA прототип на микропулверизатор. По време на тримесечна визита (<u>януари-март 2011г.</u>) в GAMA центъра, Н. Ковачев съвместно с колегите от ПУ проведе изследвания за възможностите на капилярната електрофореза при разделяне и детектиране на различни форми

съчетание с ICP-MS				на присъствие на Cr [50]. Предстои публикуване на резултатите [27]. -Едно ново направление с висок „Зелен” потенциал е замяната на традиционните органични разтворители за течностно-течна екстракция с много по-малко опасните за околната среда йонни течности. Разработен бе нов метод за микроекстракция на 6 типа органикоалаени съединения (монобутил калай, ди-бутил калай, трибутил калай, монофенил калай, дифенил калай, трифенил калай) в единична капка от ILE. Тествани са три типа йонни течности - ([C ₈ MIM][PF ₆]; [C ₆ MIM][PF ₆]) и [C ₄ MIM][PF ₆]) като колекторна фаза за хед-спейс микроекстракция в единична капка (HS-SDME). Избрана е йонната течност 3-methyl-1-octylimidazolium hexafluorophosphate [C ₄ MIM][PF ₆], характеризираща се с най-голяма стабилност по време хед-спейс микроекстракционният процес и даваща най-висок екстракционен добив [16,21,47,60]
2. Миниатюризиране и автоматизиране на анализа	WG-2	3 месеца		- Разработена бе система за on-line внасяне на вътрешен стандарт към пробните разтвори подавани към ICP-MS спектрометъра. Системата използва подхода „merge stream”, при който става смесване на пробен поток с поток на разтвор съдържащ вътрешни стандарти посредством тефлонови капилляри свързани в трипътник. Конструирани са два варианта – i) с използване на триканалната помпа на ICP-MS спектрометъра за едновременно подаване на проба и вътрешен стандарт и ii) включване на външна перисталтична помпа за независимо подаване на потока вътрешен стандарт. Двамата варианта показват различни достойнства – при първия се постига еднаквост в пулсациите от перисталтичната помпа върху двата потока. Това предполага също, че при дрейф на перисталтичната помпа ефектът ще е еднакъв и за двата разтвора; вторият вариант дава предимството за независимото управление на двата потока, при което може да се подбира различна обемна скорост на въвеждане на вътрешния стандарт. Освен това, в етапа на „pre-pumping”, при който перисталтичната помпа увеличава многократно оборотите (си с цел промиване на системата и елиминиране ефекта на памет), външната помпа не променя своите обороти с което се намалява разхода на вътрешен стандарт. Резултатите от проведените изследвания се оформят в дипломна работа на Васил Кабашки [94]. Част от тях са докладвани на [78]. - Работа с транзитни сигнали при микродозирание в ICP-MS е представена в [69] - Сътрудничеството с ИОНХ-БАН спомогна за развитие на темата за директен анализ на твърди проби. Доц. Албена Дечева-Чакърова предложи свои разработки за открояване на Зеления характер на тази техника. На организиран семинар, бяха дискутирани аналитичните предимства и ограничения на техниката [64]. По темата Дечева разработи поредица от научни доклади и статии [6,7,10,15,19], Тя предложи и тематичен спец. курс за обучението на Магистри [142].
А) Внедряване на „High matrix interface” като подход за автоматизация на създадените комбинирани зелени аналитични методи	(ПУ, АУ-Spain)	от 09.2011 до 05.2012	Съгласуване на автоматизирани пробовъвеждащи и инжекционни системи с измерващия ICP-MS, които позволяват намаляване разхода на проба и разширяване възможността за импулсно внасяне на “тежки матрици”, автоматизирано разреждане в пулверизационна камера и добавяне на вътрешен стандарт	
Б) Изследване на системи за автоматизирано разреждане и добавяне на вътрешен стандарт при ICP-MS анализи на “тежки матрици”	(ПУ, АУ-Spain)	от 12.2010 до 05.2011		
В) Изследване на нови пулверизатори за въвеждане в ICP	(ПУ, АУ-Spain)	от 01.2011 до 05.2012		Темата за пулверизаторите бе заложена основавайки се на успешното сътрудничество с университета в Аликанте и групата на Prof. Antonio Canals. През втория проектен период бяха проведени изследвания върху Аерозолни характеристики и ефективност на пренос при въвеждане на водни и органични разтвори в ICP-OES посредством различни типове пулверизатори. Резултатите бяха обобщени в дипломна работа на Елисавета Ганчева [91], успешно защитена през юли 2011 г. , Нови решения за аерозолна генерация бяха представени в лекциите на Prof. Canals [77] и Николай Ковачев при техни посещения в България [74]. Предстои публикуване [28]

			Като дарение от испанска страна, GAMA лабораторният комплекс получи два нови пулверизатора – Flow-focusing 2011 и One-Neb май 2012, които да бъдат изпробвани с новия ICP-MS спектрометър. По време на двумесечна визита Ковачев проведе редица тестове – на новия прототип пулверизатор [101]. По-сериозни технически изменения обаче, касаещи оригиналната пулверизационна система и камера на спектрометъра не са предприемани, за да не се нарушат условията за гаранционна поддръжка. Продължаване на тази тема е планирано след края на договора.
3. Получаване и обработка на данни Приложение на разработените алгоритми за обработка на данни към новите комбинирани зелени методи за анализ	WG-3	17 месеца	- При реализираните от нас ICP-MS многоелементни анализи на голям брой проби се генерират значителни масиви от данни. Например анализирани в GAMA лабораторния център през първия програмен етап 120 проби на повърхностни води, набрани от четирите басейнови дирекции от територията на България за съдържание на 11 приоритетни елемента, генерираха масив с над на 3000 резултата [40]. При извършения ICP-MS панорамен анализ на същите проби масивът нарасна до над 15 хиляди резултата за двата режима (с и без колизионна клетка с хелий). Очевидно е че обработка и интерпретация на подобни масиви е затруднена. Също така, голяма част от съдържащата се информация може да не бъде извлечена, ако обектите се разглеждат индивидуално. Това ни мотивира да приложим и оценим хеометрични подходи за обработка на данните от ICP-MS анализите: - Разработени са алгоритми за предварителна обработка на суровите данни и следващо приложение на някои линейни хеометрични методи върху тях – <i>Клъстерен анализ</i>, <i>Анализ на главните компоненти с Факторен анализ</i> [95] и <i>Дискриминантен анализ</i> [23,57]. Идентифицирани са екстремни точки и значими променливи. Обосновано е намаляването на броя променливи (премахване на незначимите), с което се намалява и ресурса за измерване. Формирани са клъстери от подобни обекти за различните географски точки на пробонабиране на повърхностните води, което би било полезно за районирането им, за оптимизирането на мониторингови програми и др. Използването на нелинейните методи, като невронни мрежи има за резултат преодоляване на някои ограничения на споменатите методи, но за сметка на това конструирани модели имат смисъл само в рамките на конкретната извадка. Ето защо бе търсено съвместното им използване с линейните методи. Проведени са тестове с мрежи на Коонен върху същата извадка, като и върху данни за 1678 обекта (проби води от различни точки, събирани през различни месеци в периода 2006-2008 г.). Поради липсата на предварителна информация за типа и броя на класовете (“unsupervised” методи), оценката на ефективността на класификация бе затруднена. За тази цел бе създаден алгоритъм (пакет R) за търсене на максимални устойчиви клъстери от обекти при различна оптимизация на мрежата.
А) Разработване на нови подходи за корекция на матрично влияние	(ПУ,СУ)	от 02.2011 до 05.2012	Усъвършенстване на ефективността на алгоритмите и подходите за корекция матрични влияния в сложни по състав обекти - Проведени са изследвания (февруари- юни 2011г.) за преодоляване на матричните ефекти при ICP-MS определяне на S, P и K в почвени и растителни материали. Сравнени са три киселинни смеси ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$; HNO_3+HCl) при микровълново и термично нагряване за пробоподготовка. Чрез оптимизация на параметрите на колизионната клетка и He газа са намалени фоновите сигнали. Като най-надеждни - за аналитично наблюдение са избрани ^{39}K и ^{34}S. Тествани са Be, B, Rh и Cl като кандидати за вътрешни стандарти. Най-ефективен в ролята на вътрешен стандарт се оказа Be, докато Rh показва ефективност само за K. Методът е валидиран чрез анализ на 8 бр. ССМ – 6 за почви и 2 за растения. Резултатите са представени в

				[55,90] - Наблюдавани са спектрални печения при ICP-MS анализ на Са в хранителни проби и Mg в алуминиево фолио (<u>февруари-май 2012г.</u>). Избрани са подходящи изотопи с най-малък риск от припокриване и е използвана стратегия за разбиване на полиатомни образувания чрез оптимизация на работата на колизионната клетка с използване на He [61]. - Бе планирано сравнително изследване за ефективността на замяната на използвания колизионен газ хелий с водород, но поради натоварената програма тази задача не бе реализирана и нейното изпълнение предстои. - След пускането в действие на закупения по BioSupport нов ICP-OES спектрометър, бе проведено сравнително изследване (<u>март – май 2012г.</u>) на резултатите от двата метода при анализ на проблемни за ICP-MS елементи – Na, K, Mg и Ca [78].
Б) Приложение на бюджета на неопределеността за оптимизация на критичните аналитични стъпки при оптимизацията на ново създаваните зелени аналитични методи	(ПУ, СУ)	от 12.2010 до 05.2012	Усъвършенстване на аналитичната методология, чрез анализ на приносите на критичните фактори в моделните уравнения.	- Проведени са експерименти с цел по-детайлно открояване на влияещите фактори върху повторемостта на измерените сигнали с ICP-MS. Изследвани са: обемна скорост на въвеждане, стабилност и наличие на дрейф от страна на перисталтичната помпа, повторемост в режими със и без колизионен газ He, както и обемна скорост на подаване на He в колизионната клетка. Експерименталните резултати са охарактеризирани като ефективност за корекция на пречения при анализ на „тежки матрици” морски води и разтвори на хранителни проби. Оценена е прецизността на отчитаните сигнали и съответно влиянието ѝ върху комбинираната неопределеност. Резултатите се обобщават в дипломна работа на Васил Кабашки. - Разработени са теоретични модели за подпомагане работата на акредитирани по БДС ISO EN 17025:2006 лаборатории – Аналитичен център Комихрис [131], НЕК Водноелектроенски централи – Пловдив [130]. - През септември 2010 г. излезе от печат издание на EC IRMM с глава 2 – V. Kmetov, E. Vasileva <i>Analysis of Gold Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>, представяща примерна методология за построяване бюджета [30]. - Активно участие е регистрирано в организирани от Сюза на метролозите в България конференции, където са представени постиженията на GAMA – [71,129]
4. Интердисциплинарни изследвания	WG-4	12 месеца		
А) Екологичен мониторинг на растителни проби	(ПУ, АУ)	от 12.2010 до 12.2011	Прилагане на разработените зелени аналитични методи за анализ мхове, използвани като биоиндикатори за замърсяване с тежки и токсични елементи, обслужващи проучванията на	Изграденият интегриран университетски център и доставената по GAMA апаратура активно се включиха в изпълнение на аналитични задачи в помощ на разнообразни изследователски теми и екологични проучвания [101]: - За подкрепилите проекта екологични сдружения - СНЦ „Зелени Балкани” бе проведен анализ на три проби замърсена вода и три проби утайки от река Луда Яна при с. Баня община Панагюрище, предадени от Христо Николов - Зелени Балкани <u>юли 2010 г.</u> [101,183] - В сътрудничество с катедра Екология и ООС и са разработени <u>юни 2010 – март 2011 г.</u> анализ на 90 проби за 26 елемента: Be, B, Al, V, Cr, Co, Ni, As, Se, Sr, Mo, Cd, Pb, Bi, U, Hg, Zn, Cu, Na, Fe, Mn, P, S, Mg, K, Ca [179]; - <u>Юни 201г.</u> – в подкрепа на г-жа Гарова – учител по химия и нейни ученици СОУ „Проф. д-р Ас.Златаров”от гр. Първомай, бе извършен анализ на питейни води от района на гр. Първомай и природни води – минерална вода от с. Бяла Река и с. Драгойново за съдържане на Mn [117].

Б) Екологичен мониторинг на растителни проби			еколози и агрохимици. Учениците наблюдаваха цялостната аналитична процедура и дискутираха – възможностите за засилване на Зеления характер на анализа; -Проведено бе изследване на съдържанието на Mn, As, Cd и Pb в козметични емулсии на Биофарма Лабораторис ООД <u>октомври 2010 г.</u> [114]; -Извършено е изследване на продукти на Роза Импекс ООД за съдържания на следови елементи и наличие на тежки метали в дейонизинана вода, амонячна вода, и различни проби боя за коса. Разработена е методика за панорамен анализ, при който с минимален разход на инструментално време и калибранти са тествани съдържанията на 57 химични елемента – <u>ноември 2010</u> [115]; -Подобен подход бе приложен за анализ на повърхностни отлагания върху електронни платки – Сиенсис [122] и Балканфарма Разград АД [124]; -По заявка на Студентския Съвет при ПУ бе извършено изследване на съдържанието на следови елементи в проби – растения и почви от околната среда – <u>октомври 2010г.</u> [113]; -Съвместно с ИОНХ на БАН бе разработена методика за анализ на съдържание на следови елементи в бутилирани води юни 2011г. [118]; -В помощ на подкрепящата GAMA проекта организация – Аурбис България бе разработен контролен метод за определяне на Bi и примесни елементи в чиста електролизна мед – февруари 2012г. [123,185]; -Разработена и валидирана бе методика за анализ на състав на алуминиево фолио за опаковка на хранителни продукти в помощ на Лормет-България ООД <u>януари – март 2012г.</u> [125]; -За нуждите на колегите от УХТ, бе проведено изпитване на органична субстанция за съдържания на Zn и Ca <u>ноември 2011г.</u> [119] и за определяне на Mg, Fe, Cu, Zn, Pb, Hg, As и Cd в детергент <u>май 2012г.</u> [126]; -Значителен обем експериментална работа бе посветена в услуга на сътрудничеството с Акредитирания лабораторен комплекс – Комихрис АД. Като партнираща организация, подкрепила проекта GAMA, Комихрис поискаха експертна помощ за създаване лаборатория за анализ на тежки метали в храни, ситуирана на територията на акредитирания комплекс [172]. След проучване и експертна оценка <u>октомври- декември 2011г.</u>, бе избрана апаратура за пробоподготовка – микровълнова система Milestone Ethos One и атомно-абсорбционен спектрометър с пламъков и електротермичен атомизатор – PerkinElmer PinAAScal 900. Интегрираният университетски комплекс GAMA и лабораторният комплекс на Комихрис проведеха съвместни изследвания за разработване и валидиране на методи на анализ на тежки метали и елементен състав в храни [127]. За периода <u>януари – юни 2012г.</u> са проведени и сравнени анализи на проби от: хляб, плодов нектар, белен слънчоглед, експелер, фураж, кучешка храна, охлювен екстракт, алое и др. Резултатите са докладвани на научни форуми [77,78]. -За целите на изследователски проекти на колеги извън GAMA консорциума са проведени химични анализи по заявки на: проф. Г. Василев [9,178]- и доц. К. Гавазов [174], катедра НХМОХ ПУ – състав на нови типове припои анализ на сплави на леки метали за съдържание на Bi, Cu и Nd, доц. Б. Боянов [175] – катедра ОНТ ПУ анализи на кек от металургично производство, доц. Ст. Христоскова и доц. М. Стоянова [184] – анализ на катализатори, доц. Аланджийски катедра Екология АУ [173] – анализ на тежки метали в почвени образци.
---	--	--	--

Б) Биосорбция в/у отпаден мицел и магнитни наночастици	(ПУ, УХТ)	от 12.2010 до 12.2011	Продължаване на биотехнологичните изследвания за биосорбция на метали.	Тази тема не получи развитие през втория етап на GAMA проекта. Причината е че работната група промени своите интереси – З. Велкова от УХТ и В. Гочев от ПУ след хабилитация започнаха други проекти. Доц. З. Велкова се премести от УХТ във Фармацевтичния факултет на Медицинския университет в Пловдив. Д. Хаджиев напусна асистентската си позиция в УХТ.
III. ОБУЧИТЕЛНИ				
1. Обучение на магистри по действащи програми	Академи чна комисия	7 месеца от 12.2010 до 06.2011	Повишаване качеството на обучение в магистърските програми	Към активностите за обучение през втория GAMA етап следва да бъдат отчетени – нов курс <i>Инструментален анализ</i> (45 ч. лекции и 60 ч. упражнения) – Бакалавърска програма специалност Медицинска химия II курс и Химия и Физика III курс – от учебната 2010/11 [136]; - нов курс <i>Аналитична химия и инструментални методи за анализ</i>- (45 ч. лекции и 30 ч. упражнения) – Бакалавърска програма специалност Екология на биотехнологичните производства II курс от учебната 2010/11 [135]; -нов курс – <i>Анализ на лекарствени вещества I част</i> (30 ч. лекции и 45ч. упражнения) – Бакалавърска програма специалност Медицинска химия IV курс от учебната 2012/13 [148]; Успешната реализация на GAMA проекта се оказва много добър стимул и предпоставка за развитие на обучението по вече стартиралите магистърски програми в Химическия факултет на ПУ – <i>Спектрохимичен анализ</i> (СХА) и <i>Химия и екология</i> (ХЕ), а също и в Биологическия факултет – <i>Екология и опазване на екосистемите</i> (ЕООС). Направен бе опит за стартиране на нова Магистърска програма – <i>Мениджмънт и управление на отпадъците</i>, но поради липса на достатъчно експертен капацитет магистратурата не бе предложена. През втория период, GAMA лабораторния комплекс бе използван за обучение на магистри – както следва - бр. студенти 2010/11 СХА - 3; ХЕ-4; ЕООС – 13; 2011/12 СХА - 11; ХЕ-6; ЕООС – 26; Много добро постижение е увеличаващия се интерес към тези магистратури, който води до записване на по-голям брой студенти. Нови курсове разработени в магистърските планове през втория период са: - нов курс <i>Атомно-абсорбционна спектроскопия</i> (20 ч. лекции и 20 ч упражнения) СХА избираем 2011/12 [147]; - нов курс <i>Green sample preparation for analysis</i> (20 ч. лекции и 20 ч упражнения) СХА избираем 2010/11[143]; - нов курс <i>Зелени методи за следови елементен анализ</i> (20 ч. лекции и 20 ч упражнения) СХА избираем 2011/12 [137]; - нов курс <i>Пробоподготовка - методи за разлагане, разделяне и концентриране</i> (20 ч. лекции и 20 ч упражнения) СХА задължителен 2011/12 [139]; - нов курс <i>Анализ на екологични обекти</i> (30 ч. лекции и 40 ч упражнения) ХЕ задължителен 2011/12 [138].
2. Изследователска работа на докторанти	Академи чна комисия	18 месеца от 12.2010 до 05.2012	Подпомагане изследванията на вече зачислени и	През втория период на проекта продължи работата на докторатите Лора Георгиева [83] и Лулчо Попов [84] към катедрата по аналитична химия и компютърна химия. Лора Георгиева активно използва сътрудничеството по GAMA с групата на Prof. Canals и проведе изследвания по темата

		ново привлечени докторанти.	<i>Зелени методи за анализ на органокалаени съединения</i> в УА [16,21,47,48,60]. През април 2012г. тя бе отчислена с право на защита и подготвя своя дисертационен труд. Лулчо Попов приключи първата година на редовната си докторантура но прекъсна за една година и започна работа като учител. Темата по която той работи – <i>приложене на твърдофазна екстракция със златни наночастици</i> [52] ще бъде продължена след неговото завръщане. - През <u>февруари 2011 г.</u> се проведе конкурс за Докторанти, на които се явиха Силвия Тодорова и Веселина Паскалева, но и двете кандидатки не успяха да се представят удовлетворително. -Интегрираният ГАМА лабораторен комплекс бе използван и за работата на докторантите Ivan Roman и Николай Ковачев от партнирания университет в Аликанте Испания чрез съчетаване на възможността за финансиране на мобилности в рамките на - ГАМА интегрираният лабораторен комплекс, извърши аналитични услуги и поведе анализи имащи отношение към работата на следните докторанти: - Славей Петрова към катедра Екология и ООС към Биологическия факултет на ПУ [182] (Анализ на в мър, листна маса и почви)[24,25] [113]; - Александър Пелтеков към катедра Химична технология на ХФ на ПУ [175] (Анализ на Zn и Pb в кек от металургично производство) - Ваня Гандова, Петя Рачева, Николина Милчева, Деница Кираджийска към катедра Обща и неорганична химия и методика на обучението по химия [174]. - Ива Александрова Славова към катедра Физико химия на ХФ на ПУ [120] (Анализ на Co, Fe и Mg във катализатори и разтвори подложени на катализа) - В. Кръстева към катедра <i>Агроекология и защита на агроecosистемите и населението</i> при АУ, Пловдив – (Анализ на тежки метали в почви от района на КЦМ АД Пловдив) Р-л доц. Аланджийски [173]. - с най-новата статия, която този месец бе приета за отпечатване в JAAS [1] се мотивира зачисляването на гл.ас. Деяна Георгиева в свободна докторантура. - Заявени са две нови позиции за докторанти за учебната 2012/13 г.
--	--	-----------------------------	--





1.3. Заключение относно изпълнението на втория етап

Благодарение на полученото от ФНИ финансиране стана възможно да бъдат осъществени плановете аналитични и изследователски задачи засягащи широк кръг от теми и изследователи. Считаме, че работния колектив успя да се справи с организацията и поддържането на GAMA интегрирания университетския център и да изпълни належащите цели във втория етап на проекта. Независимо от възникналата редукция на предоставените от Фонда средствата, целите на този инфраструктурен проект и за втория етап бяха изцяло постигнати.

Изключително благоприятно обстоятелство за реализацията на GAMA бе успешното включване към проекта BioSupport [169] и паралелното развитие с него. Лабораторният комплекс бе разширен с два нови апарата - емисионен спектрометър с индуктивно свързана плазма ICP-OES iCAP 6300 Thermo Scientific, с двойно наблюдение на плазмения факел и микровълнова система Milestone Ethos One за разлагане на проби под налягане до 30 bar, инфрачервен сензор за безконтактно индивидуално отчитане на температурата на всеки от 12-те съдчета и TV камера за безопасно наблюдение. Чрез подкрепата на BioSupport стана възможна размяната на визити с партньорите от Аликанте и изпълнението на съвместните инициативи по GAMA.

В края на 2011 и началото на 2012 г. бе направен ремонт и обновление на Катедрата по аналитична химия и компютърна химия, където е разположен и GAMA лабораторният комплекс. Изградена бе нова лаборатория за подготовка на проби. Обновена бе и залата на докторантското училище, където са ситуирани 7-те компютъра закупени по GAMA.

Като продължение на успешно реализирания първи етап на GAMA проекта, вторият също заслужава положителна оценка и допринесе за цялостния успех на проекта.



2. **ОБОБЩЕН НАУЧЕН ОТЧЕТ ЗА ЦЕЛИЯ ПЕРИОД** **ДЕКЕМВРИ 2008 – ЮНИ 2012 г.** **НА ПРОЕКТА GAMA ДО 02-70**

GAMA проектът бе инициатива на Изследователската Група по Атомна Спектрохимия (ИГАС) към Катедрата по Аналитична химия при ПУ. ИГАС се създаде и разви на база закупената през 1990 г. уникална за онова време спектрална аналитична апаратура - Perkin Elmer Sciex Elan 500 ICP-MS, Perkin Elmer AAS 5100Z, Perkin Elmer FTIR 1750, Perkin Elmer Lambda 15 UV/VIS и Spectroflame ICP-OES на Spectro Analytical Instruments. Инструментариума бе доставена по договор с ДКИТ (№ 8/87 на обща стойност 1 520 000 \$) и бе на разположение на БАН и ПУ. Тук бе изградена първата в България лаборатория за ICP-MS анализи и се обучиха първите специалисти (защитиха се три докторски дисертации). За последните двадесет години това бе една от най-модерно оборудваните академични лаборатории у нас, работеща по научни и научно-приложни задачи в услуга на изследователски звена във и извън ПУ и развиваща активно международно сътрудничество. Следвайки общата съдба на повечето университетски звена у нас, лабораторията остана без никакви инфраструктурни инвестиции и обновление за 19 годишен период. „Уникалната” апаратура морално и физически остаря и се стигна до момент, при който съществуваше реална опасност от заличаване на лабораторията и разпиляване на академичния персонал. Имено в този критичен момент проектът GAMA и финансирането от страна на ФНИ решително обърнаха нещата.

Идеята на проекта GAMA бе да се подпомогне инфраструктурното обновление и разгръщане капацитета на ИГАС, за да се изгради **интегриран университетски център**, който да бъде в услуга не само на Катедрата по Аналитична химия и компютърна химия на базовата организация, а да даде възможност и на други звена, от външни факултети и университети да развият своята научна дейност. Около тази идея се обедини и GAMA консорциумът, към който се присъединиха представители на 7 катедри от 4 Български университета. Базова организация бе Пловдивският Университет, а като партньори се включиха Софийският Университет, Университета по хранителни технологии Пловдив и Аграрният университет в Пловдив. Важна роля в проекта изиграха проф. Антонио Каналс и неговата група от Университета в Аликанте Испания, а също и колегите от ИОНХ-БАН и ИБЕИ-БАН.

Общата цел на академичния състав от формирания консорциум, бе да си сътрудничат в усилията за развитие на аналитични методи щадящи околната среда, съобразени с принципите на „Зелената химия”. Активностите бяха развити за периода декември 2008 - юни 2012 г. и обхванаха два проектни етапа – първи етап 11 декември 2008 г – 11 юни 2010 и втори 13 декември 2010 – 13 юни 2012 г.

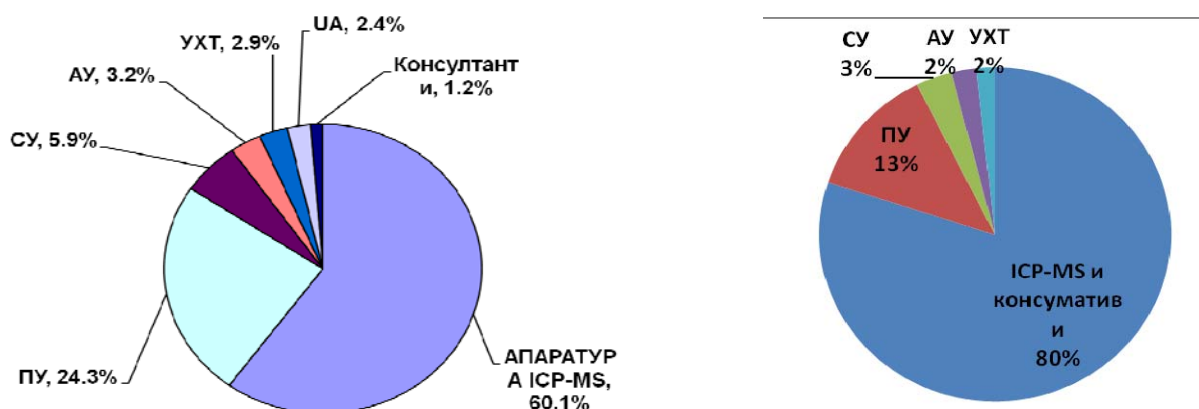
Възникналото закъснение на приемането на отчета на първия етап и финансирането на втория етап създаде напрежение в консорциума, но не бе допуснато прекъсване на работата по целите на GAMA проекта.

Изключително стимулиращо за GAMA се оказа паралелното включване в дейностите от проекта по 7-ма Рамкова програма BioSupport където бе сформирана работна група Food and Bio-product analysis (FBA)[169].

2.1. Описание на дейностите по GAMA

2.1.1 Материална база и инфраструктура

Основната част от поисканата финансова подкрепа от Фонда бе насочена към закупуване на нов ICP-MS спектрометър, който с присъщите на тази инструментална техника характеристики да обслужва целите на проекта. Според първоначално подписания договор – ДО 02-70/11.12.2008г., се очакваше Фондът да предостави за изпълнение на предмета на договора 499 000 лв. и в първия етап на консорциума бяха приведени 249500лв. В проектното предложение бяха заложили 306 000 лв. (61%) за апаратура. Разпределени бяха средствата за първия етап в съответствие с подписаното между партньорите споразумение - ПУ - Фиг. 1



Фиг. 1 Разпределение на средствата между партньорите по GAMA консорциума

– в ляво план (консумативите са разпределени между партньорите)

– в дясно фактическо разпределение (консумативите са прибавени към стойността на апаратурата)

Колективът извърши сериозно проучване, разглеждайки литературни данни и спецификации на предлаганата актуална листа на подходящи модели апарати. Организиран бяха множество срещи с производители и потребители [108,156,159,160,162], посещения в лаборатории за демонстрационни сесии, обсъждане с колеги от СУ, БАН и др. Установено бе, че с предвидените средства могат да бъдат закупени два апарата – ICP-MS и пламъков атомно-абсорбционен спектрометър - FAAS, който въпреки много по-слабите си технически характеристики спрямо ICP-MS, би бил изключително полезен при задачи свързани с анализ на единични елементи при не много ниски съдържания. Изготвена бе спецификация за параметри на ICP-MS и FAAS апарати, отговарящи на идеята на GAMA проекта. Същата бе одобрена на работната среща с представителите на консорциума [164]. Обявена бе открита обществена поръчка, като материалите бяха публикувани на интернет страниците на ПУ [155] и на GAMA [163]. Там бе посочена и методиката за класиране на участниците в търга за обществената поръчка. Със заповед на Ректора на ПУ (№ Р 33-1059/ 25.05.2009 г.) бе назначена комисия, която разгледа подадените документи и допусна до участие в търга три фирми “ХРОМА” ООД “АСМ2” ЕООД и “Т.Е.А.М.” ООД. В състава на комисията бяха включени и представител на ФНИ - доц. д-р Добромир Маламов Добрев и експерт от АОП – ст.н.с. II ст. д-р Тодор Иванов Панев. Въз основа на получените точки от техническата и ценовата част на офертите, комисията изготви крайни комплексни оценки. На първо място се класира офертата на “Т.Е.А.М.” ООД на обща стойност 300 000 лв. и с тях бе сключен договор за доставка на апаратурата. Договорено бе 57 % от общата цена да бъде приведена след доставяне ICP-MS спектрометър на Agilent, а останалите 43% до края на месец септември 2010 г. Тогава се предвиждаше да се достави и вторият апарат FAAS

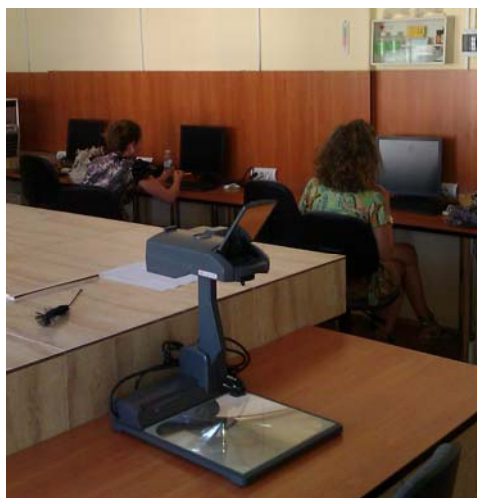
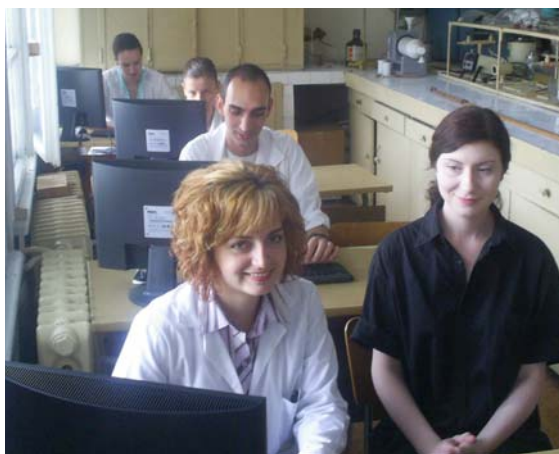
(NOVAA 330 на Analytic Jena). За финализиране на поръчката се очакваха средствата предвидени за втория етап от финансирането на GAMA проекта.

За изграждането на GAMA лабораторния комплекс бе поискано съдействието на Деканското ръководство и Помощник Ректора на базовата организация. В резултат бе извършена реорганизация на помещенията в Катедра Аналитична химия и компютърна химия (КАХХХ). Направен бе основен ремонт и преобоядисване. Изградени бяха необходимите плотове, газоходи, аспирация, електрическа инсталация и климатизация. Със средства на GAMA бяха доставени консумативи за дейонизатора за пречистване на вода към ХФ. Още веднъж ще подчертаем, че въпреки тежката финансова ситуация, Химическият факултет на ПУ успя да организира и осъществи цялостната инфраструктурна подготовка. Благодарение на тези усилия закупената по GAMA апаратура бе разположена съгласно изискванията на фирмата производител, което осигури ефективна експлоатация и запазване на гаранцията.

Новият ICP-MS спектрометър Agilent 7700 бе доставен на БО на 7 септември 2009 г. и бе пуснат в действие още на 17 септември. GAMA лабораторният комплекс бе официално открит на 28 октомври 2009 г. с тържество, на което присъстваха членове на консорциума и много гости [166]. Осъществена бе и интернет видео-конферентна връзка с партньорите от Университета в Аликанте. Събитието бе отразено с репортаж от пловдивска обществена телевизия, интернет сайтове [161] и на страниците на вестник Пловдивски Университет (вж. Приложение)

Друго перо от средствата за БО бе предвидено за създаване на докторантско училище. За целта в началото на отчетния период бе закупена компютърна и презентационна техника. Изградена бе компютърна зала със седем компютъра (снимки в [163]).

През втория етап на проекта бе използвана възможност със средства от BioSupport да бъде обновено докторантското училище, като се монтираха нови плотове, столове, изградена бе локална мрежа и интернет комуникация.



Фиг. 2. Докторантско училище през първия (в ляво)* и втория (в дясно) етап на GAMA.

*(докторант Лора Георгиева, ас. Сефка Начкова, докторант Лулчо Попов и студенти магистърска програма).

Партньорите от СУ и УХТ също инвестираха средства в нова компютърна техника, която бе използвана за целите на проекта. Групата на проф. Красимир Иванов в Аграрния университет закупи келдалова система за разлагане на проби и проведе изпитвания за разработване на ефективни методи за разлагане на почви [39,43].

Промяната във финансирането на GAMA проекта с анекс към договор ДО 02-70 (от 499 000 лв. на 361 775 лв.) и намаления размер на предоставените средства за втория етап от 112 275 лв. наложиха реорганизация на плануванияте разходи и поетите ангажименти.

Предприетите действия са описани в 1.1.

Базовата организация изразява своята благодарност на партньорите от консорциума, които отчитайки затрудненията при плащането на доставената апаратура и разбирайки ангажиментите на БО по нейната експлоатация, взеха решение да се откажат от финансиране за втория етап и да предоставят цялата сума от втория транш на ПУ [165].

Наложи се да се предоговорят условията за доставка на апаратурата с Т.Е.А.М. ООД и лабораторния комплекс да се лиши от първоначално предвидения пламъков атомно-абсорбционен спектрометър FAAS (NOVAA 330 на Analytic Jena). Благодарим на Т.Е.А.М ООД, че приеха новите условия, като проявиха разбиране и не предявиха претенции за компенсации, законово предвидени в договора за възлагане на обществената поръчка [153].

Въпреки променените финансови параметри, над 80 % (или 289 677.65 лв.) от общата получена сума бе похарчена за апаратура и за консумативи за нейната поддръжка – Фиг. 2. Доставени бяха нови интерфейси конуси за ICP-MS спектрометъра и бяха сменени вече износените. За нуждите на групата занимаваща се с синтез на наночастици като сорбенти, бе закупена модерна магнитна бъркалка с прецизен програмируем температурен контрол.

Таблица 1 . Процентно разпределение на изразходваните по GAMA средства

РАЗХОДНИ ПЕРА	ПЛАН	Реализация
Апаратура, и оборудване и консумативи	69.0%	80.1%
Командировки	7.6%	2.9%
Разходи за труд на членове на колектива	11.3%	7.7%
Нови открити места за млади учени	3.7%	2.2%
разпространение на резултатите от проекта	1.3%	0.1%
Отчисления за БО	7.0%	7.0%

Като цяло, консорциумът е изразходвал за апаратура и консумативи по-голяма сума от предвидената във финансовия план на проекта. Преразходът е оправдан поради инфраструктурния характер на GAMA проекта.

В периода декември 2011 – март 2012 се направиха допълнителни инфраструктурни инвестиции в КАХКХ за над 140 000 лв., които въпреки че не на финансирани по GAMA, имат отношение към развитието на интегрирания лабораторен комплекс. Тези инвестиции дойдоха основно в подкрепа на FBA групата към BoiSupport [169]. В резултат на проведен търг по BioSupport, в GAMA лабораторния комплекс, непосредствено до ICP-MS спектрометъра, бе инсталиран нов модерен ICP-OES спектрометър iCAP 6300 Thermo Scientific (74320 лв.). Той замени стария ICP емисионен спектрометър Spectroflame на Spectro. Новият апарат позволява наблюдение – напречно и по оста на плазмения факел – dual view, и предлага възможност за запамятване на пълната спектрална картина – Full frame.

Въпреки че, възможностите на ICP-OES инструментариума са много по-слаби от тези на ICP-MS, това аналитично допълнение бе включено при многоелементни анализи, не изискващи много ниски граници на откриване, а също и за валидиране на аналитични процедури, чрез сравнение на резултатите получени от двата спектрометъра. През последните три месеца бяха проведени множество такива сравнителни анализи [124,125].



Фиг. 2 Двата нови апарата – в ляво ICP-OES спектрометър iCAP 6300 Thermo Scientific - BioSupport, в дясно ICP-MS Agilent 7700 – GAMA

Също от търга по BioSupport, на FBA бе доставена нова микровълнова система за разлагане на проби Milestone Ethos One (34480 лв.). Системата работи с максимална мощност до 1300 W и позволява работа с 12 тефлонови съдчета за киселинно минерализиране под налягане до 30 bar и температури до 250 C. Главно предимство на системата е наличието на безконтактен инфрачервен сензор чрез който може да се отчита актуалната температура и на 12-те работни съдчета. Предвидена е също и TV камера за безопасно наблюдение на работната зона на системата.

Същият модел система бе закупена и от подкрепящата организация Комихрис. Това позволява безпроблемен трансфер на методики за разлагане, които партниращите организации могат да си разменят. Използвайки GAMA консорциума – колегите от Комихрис бяха обучени за работа с новата техника. Проведени бяха и междулабораторни сравнения при анализ на храни.



Фиг. 3. Лаборатория за пробоподготовка, MW система за разлагане на проби Milestone Ethos One

След анализа на разходите по BioSupport, има голяма вероятност да останат средства и към апаратурата на GAMA лабораторния комплекс, до края на 2012 г. да бъде закупен нов атомно-абсорбционен спектрометър с електротермичен атомизатор и Зеemanов коректор. Това би изцяло компенсирало загубата на FAAS спектрометъра, който бе заявен за нуждите на GAMA.

Фактът, че допълнителната апаратура е доставена с европейски средства, а не с такива от ФНИ, не представлява проблем за GAMA консорциума. Това е така защото идеята на BioSupport е да подпомогне изследователския потенциал на ПУ и да стимулира сътрудничеството и обмена на знания и опит между партниращи организации.

Като последица от добрите контакти с проф. д-р Ервин Розенберг от Техническия университет във Виена, бе договорено дарение за ИГАС и FBA – използвана апаратура за течна хроматография HPLC HP. Апаратът ще бъде доставен до края на месец юли 2012 г. и ще даде възможност GAMA лабораторния комплекс да се насочи и към хроматографски приложения.

Заклучение – чрез финансовата подкрепа получена от Фонда и от BioSupport бе изградена отлична материална база със съвременна апаратура и много добри условия за нейното използване. Налице са предпоставки за устойчиво развитие и разширяване на **интегрирания университетски център**, който с ново придобитите инструментариум и инфраструктура, може да разгърне мащабни научно-приложни задачи и да продължи да работи върху проблемите на Зелената аналитична химия.

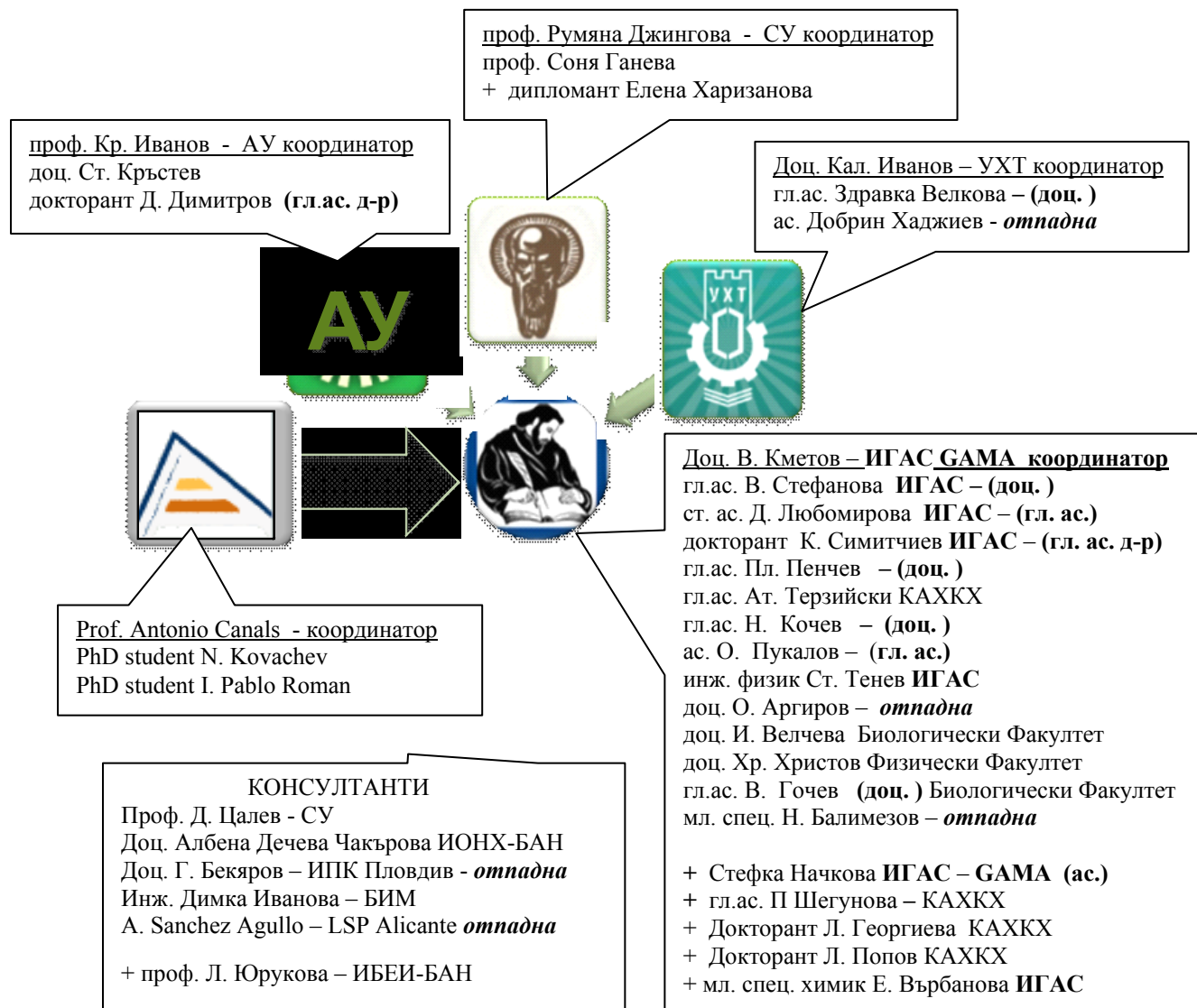
Важно условие за това е израстването на академичния състав, което е разгледано в следващата точка.



2.1.2. Организация на консорциума

В проектното предложение GAMA консорциума включваше 30 души от които 22-ма изпълнители от Българските университети, 3-ма от Университета в Аликанте и 5-ма консултанти.

В хода на изпълнението на проекта отпаднаха 3-ма изпълнители и 2-ма консултанти, но за сметка на това се включиха 6-ма нови участника и един консултант – виж фиг. 4.



Фиг. 4 Участници в GAMA консорциума (отбелязана е и настъпила промяна в статута)

GAMA проектът спомогна за израстването на 8 колеги по отношение на академичния им статус – 5-ма от колегите се хабилитираха и станаха доценти - гл. ас. Стефанова, гл. ас. Кочев, гл. ас. Велкова, гл. ас. Гочев и гл. ас. Пенчев. Докторска степен защитиха колегите Димитър Димитров АУ и Кирил Симитчиев ПУ [85]. Те заеха и конкурсни академични длъжности гл. асистент.

Сред отпадналите участници в проекта са - ас. Хаджиев – напусна УХТ, Доц. Аргиров (който се ангажира с друг проект), ст.нс. II ст. Бекяров (декларира отказ от участие).

Един от активистите при в създаването на GAMA –Никола Балимезов се дипломира със защита на дипломна работа по тема по проекта [88]. Това от една страна, както и успешното ни партниране с UA, спомогнаха той да получи стипендия от община Валенсия (Испания), позволяваща му да замине и работи към групата в Аликанте по тематика близки до GAMA. За съжаление в края на 2010 г. той прекъсна стипендията си и се оттегли от колектива.

В изпълнение на плана на проекта в лабораторния комплекс от октомври 2009 на издръжка по ГАМА бе назначен млад учен – младши специалист химик- изследовател Стефка Начкова [154]. Тя бе обучена да работи с новата апаратура и отговаря за поддържаното на лабораторния дневник на ICP-MS спектрометъра [101]. Начкова се справи отлично със задълженията по проекта, като пое и учебна работа – упражнения със студенти. Колективът на ГАМА преразпредели средства за да може да я задържи, дори и в моментите на дефицит на финансиране. В момента Начкова е назначена на асистентска позиция в КАХКХ и работи усилено по за зачисляване в свободна докторантура. През април 2010 г. КАХКХ успя да привлече на работа д-р Пенка Шегунова, която с желание се включи към идеите на ГАМА. Тя е дипломант на КАХКХ с магистърска дипломна работа в областта на ЕТААС. До 2009 година бе на постдокторска позиция в Белгия към ЕС JRC IRMM. Колективът разчиташе на д-р Шегунова да разгърне хроматографското направление. Тя изготви проектно предложение към Фонда, което бе одобрено - ФНИ ДДВУ 02/39, 2010-2013 - *Мас спектрометрични методи за комбинирано изследване на токсични елементи и рискови органични замърсители в храни*. За съжаление финансирането по този проект не е достатъчно за да се закупи хроматографска апаратура. От март месец 2012 д-р Шегунова отново замина за 1 година в IRMM. Надяваме се след завръщането и тя да се ангажира с усвояването на HPLC системата която очакваме като дарение от Техническият Университет във Виена.

Към колектива се включиха двама нови редовни докторанти – Лора Георгиева [83], Лулчо Попов [84], чиито теми са конкретно свързани с ГАМА проекта. Заедно с тях интегрирания университетски център бе в услуга на изследователската работа на общо 15 докторанта.

Таблица 2. Докторанти които за ползвали услуги на ГАМА интегрирания лабораторен комплекс.

№	Докторант	Зачислен към	Статут в момента
1.	Кирил К. Симитчиев	ПУ – Катедра аналитична химия и компютърна химия	защитил – гл. асистент ПУ
2.	Димитър Димитров	АУ – Катедра Обща химия	защитил – гл. асистент АУ
3.	Огнян Пукалов	ПУ – Катедра аналитична химия и компютърна химия	отчислен с право на защита – гл. асистент ПУ
4.	Лора Георгиева	ПУ – Катедра аналитична химия и компютърна химия	отчислена с право на защита
5.	Лулчо Попов	ПУ – Катедра аналитична химия и компютърна химия	зачислен – прекъснал за 1 година
6.	Славей Петрова	ПУ-Катедра Екология и опазване на околната среда - БФ	в процедура на защита – ас. ПУ
7.	Александър Пелтеков	ПУ- Катедра химични технологии	зачислен
8.	Ваня Гандова	ПУ-Катедра обща и неорг. х-я	защитила – асистент УХТ
9.	Петя Рачева	СУ и ПУ	защитила – гл. ас ПУ
10.	Николина Минчева	ПУ-Катедра обща и неорг. х-я	защитила – ас. Медицински университет П-в
11.	Ива Славова	ПУ-Катедра Физико химия	Зачислена
12.	Деница Кираджийска	ПУ-Катедра обща и неорг. х-я	Зачислена
13.	В. Кръстева	АУ- Катедра по агроекология и защита	- няма данни
14.	Николай Ковачев	UA – Department of Analytical Chemistry and Food Chemistry	в процедура на защита
15.	Ivan Roman	UA – Department of Analytical Chemistry and Food Chemistry	в процедура на защита

Гл. ас. Деяна Георгиева, с изследванията си по GAMA относно приложението на магнитни наночастици [1,22,38,44,45,46,59,69,80], ще бъде зачислена в свободна докторантура още от тази есен. От MOMH са отпуснати още 2 места за редовни докторанти към КАХКХ.

Важно постижение на консорциума е осъществената интердисциплинарност и допълване на работните групи. Примери за това са общите задачи с участници от различни факултети в рамките на един университет [86,92,93,109,110,113,170], разработки касаещи различни университети [11,12,13,17,20,31,40,99,102], разработки със сътрудничество с БАН [64,142], а с най-голям брой са тези с международно участие- виж. приложението.

Създадена бе много добра атмосферна на партньорство и колегиалност в GAMA консорциума. Толерантното отношение е видно и от подписаното допълнително споразумение между включените в GAMA университети [165], с което СУ, УХТ и АУ предоставиха целия размер на приведените за втория етап от Фонда средства на БО - ПУ. Локалните координатори (виж в [163]) активно съдействаха на проекта, като всеки от тях представи коректно документацията и резултатите за подготовката на отчетите по GAMA.

Особено ползотворна бе съвместната работа с Испанската група на проф. Антонио Каналс. Поради оръзаните средства по GAMA, бяха намерени други източници (програмата за академична мобилност Еразъм, мобилности по BioSupport) за финансиране на разменни визити. За последните три години са осъществени 5 командировки на преподаватели от ПУ в Аликанте (Кметов, Стефанова, Симитчиев, Георгиева, Кметов), и 8 на докторант и студенти - Лора Георгиева, Никола Балимезов, Нели Чолакова, Елисавета Ганчева, Димитър Божилов, Ани , Димитрийка Манева, Слава Цонева. В ПУ от Аликанте гостуваха – проф. Каналс – 6 командировки, Николай Ковачев – 3 командировки, И. Роман Фалко – 2 визити, Монсарат Хидалго и Лорена Видал по една.

За изключителни заслуги към Химическия Факултет на ПУ (включително и за участието в GAMA и BioSupport) проф. Каналс бе удостоен с почетното звание „Доктор Хонорис Кауза” Пловдивския университет [152], по време на тържествата на 50 годишния Юбилей на ПУ и 9 Chemistry Conference, на която проф. Каналс изнесе пленарен доклад [68] .



Фиг. 5. Церемония по тържествено връчване да почетното звание „Доктор Хонорис Кауза” на Пловдивския университет на проф. Антонио Каналс от Университета в Аликанте, Испания

Заклучение: Идеята за интегрирани университетски центрове е работеща и ползотворна. Финансирането на GAMA проекта успя да стимулира и подпомогне голям брой академични групи, студенти и докторанти, дори не пряко включени в консорциума.

Възможни проблеми: Висшите училища влизат във все по-тежка конкурентна борба за набиране на студенти и формиране на издръжка, с което се изострят противоречията между тях. Интегрирания университетски център следва да развива интеграционните процеси и избягва противопоставянето.

2.2. Научно-изследователски резултати и постижения

2.2. 1. Развитие на Зелени методи за следови анализ

Замисълът на GAMA проекта е да развива високочувствителни и екологично целесъобразни методи за определяне на следи от елементи в разнообразни обекти. Инструменталният анализ чрез ICP-MS предлага сериозни възможности в тази област. Избраният модел спектрометър Agilent 7700 е най-компактния сред конкурентите на пазара и притежава отлични качества и характеристики за разработване на методи съобразени с тенденциите на Зелена аналитична химия – виж Фиг. 6



Фиг. 6 Качества на ICP-MS Agilent 7700 съобразно търсения Зелен характер на разработваните методи за анализ.

По-подробно описание – защо ICP-MS е „fit for purpose”(годен за целта) при разработване на методи за анализ на обекти от околната среда е направено в лекцията „Достойнства на ICP-MS Agilent 7700 при анализ на проби от околната среда” [73] за семинара Аналитика 2010, а за анализ на храни в лекция [72].

Специално място на проекта и коментар на усилията на GAMA консорциума за разработване на Зелени аналитични методи са дадени в обзорната статия на Е. Иванова и А. Дечева *Green analytical chemistry and its perspectives in Bulgaria* [18].

Главните изследователски задачи, по които GAMA интегрирания университетски център работи през последните три години са обобщени в доклада *Development of methods for trace element determination in accordance with Green chemistry principles* изнесен на 7-th National Conference on Chemistry and International Conference on Green Technologies and Environmental Protection [70].

GAMA консорциумът насочи изследователските си усилия за задоволяване най-вече на четири от добилите популярност дванадесет принципа на Зелената химия – формулирани от Anastas и Warner:

Atom Economy /AE/
Safer Solvents /SS/

Less Hazardous Chemicals /LHC/
Energy Efficiency /EE/

2.2.2. Зелени методи за предварителна пробоподготовка за анализ

Намалено е количеството на реагентите /AE/ или е избегнато използването на силно токсични и опасни киселини /LHC/ при разработването на проби от почви [39], растителни проби [90] и алуминиево фолио [61].

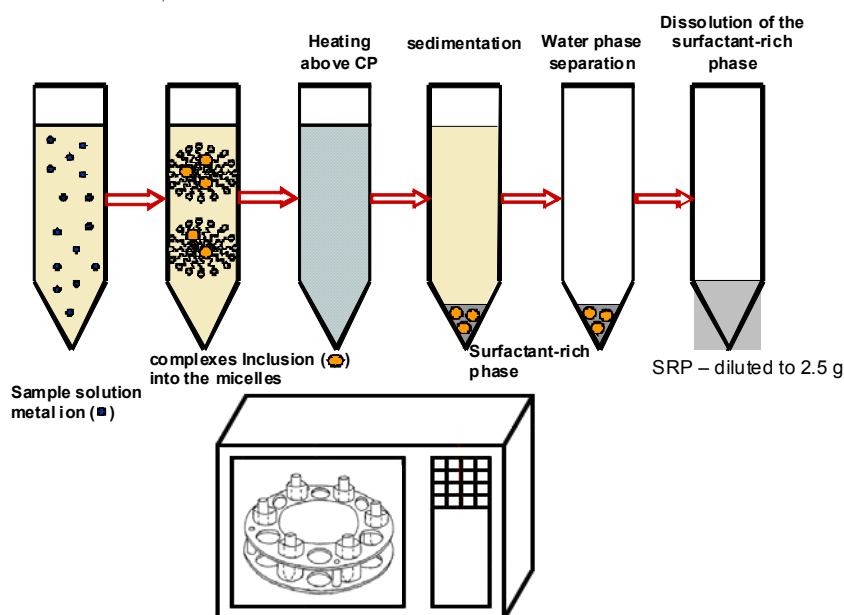
Със средства на GAMA в АУ бе закупена система DK8S VELP за келдалово разлагане на почви и биомаса. Изследователските усилия са насочени към методи за ефективно разлагане на почви и тютюн с киселинни смеси и определяне на фосфор чрез ICP-OES [43]. Използвани са 3 сертифицирани почвени образци, отговарящи на трите основни почвени типа в България и сертифициран образец СТА-VTL-2 (Virginia tobacco leaves). Установено е, че ICP – метода е бърз и коректен при определяне общото съдържание на фосфор в растителен материал.

Проведени са изследвания за ICP-MS определяне на S, P и K в почвени и растителни материали. Сравнени са методи за разтваряне с използване на три киселинни смеси ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$; $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) при микровълново и термично нагряване за пробоподготовка. Създадени са методи ефективни методи оптимизирани така, че да служат за групово определяне на голям брой елементи. Методът е валидиран чрез анализ на два ССМ за растения и 6 за почви [55,90].

Друга не по-малко важна агрохимична оценка е установяването на връзката - общо количество фосфор – P_{tot} и количеството подвижен фосфор P_{extr} . Съвместно с АУ бяха направени сравнителни изследвания на стандартни и новоразработени методики за подобни експертизи [49]. Анализирани са 50 почвени проби от различни краища на България, както и пет ССМ на различни типове почви. Съвместната разработка на АУ и ПУ е приета за печат в Spectrochimica Acta Part B [3].

В GAMA лабораторния комплекс са предпочетени високо ефективни процедури за разтваряне чрез микровълново подпомогната киселинна минерализация с оглед енергийна ефективност /EE/. Провеждат се експерименти за разработване на обобщени методики **ISIM** за групово обработка на различен клас пробни обекти – например растения, почви и строителни материали [39,86,92,113]. След закупуването на новата микровълнова система за разлагане чрез проекта BioSupport [169], се осигури възможност за работа с по-малко количество реагенти и по-малко изпарения (затворени съдове) от киселинни пари в околната среда /AE/.

Използването на методи на екстракция при температура на коагулация CPE, позволяват замяна на традиционните органични разтворители с много по-безопасните /SS/ и в по-малко количество /AE/ повърхностно активни вещества – ПАВ.



Фиг7. Принципна схема на метода на екстракция при температура на коагулация CPE

Разширяват се изследванията върху варианти на стимулиране на CPE чрез различни енергийни полета - MW и US [85,148] /EE/. Оптимизирана е екологично целесъобразна процедура за разделяне и концентриране на Pt основана на CPE с TX-114 и DDTP и последващ ETAAS анализ [88], като освен методите за платиновата група [85,88], са оптимизирани и възможности за концентриране на други елементи - Zn, Cu, Pb, Cd и Mn [99]. Методът на MW-CPE е предложен за групово екстрахиране на изброените елементи във ефервесцентни витамини [42]. В GAMA центъра са създадени нови методи използващи комбинацията CPE – ICP-MS за групов анализ [54] на следи от елементи в рибни консерви. Доказано бе, че чрез предложената процедура за разделяне и концентриране от матрицата на хранителните проби, се постигат възпроизводими аналитични добиви за елементите Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и Bi [53]. За елементите изследвани при анализа на фармацевтични продукти (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и Bi) [5,54] също бяха установени статистически идентични аналитични добиви при условие, че матрицата от лекарствени таблетки е коренно различната от тази на консервирана риба. Настоящото е поредно доказателство за унифициращата способност на екстракцията при температура на коагулация, като метод за разделяне и преконцентриране за анализ на следи от елементи и отговаря на дефиницията унифицирани методи (*Initial Sample Independent Methods*), относително независими от първоначалния матричен състав.

Разработени са методи за извличане, разделяне и концентриране на анализите при „меки“ реакционни условия /LHC/ –

Съвместно с групата в Аликанте е разработен метод за MW подпомогната твърдофазна екстракция SPE с 0.5% thiourea на Pt и Pd задържани върху микро-колона напълнена с thioureido propyl functionalised silica gel при анализ на в природни (битов прах) и биологични проби (урина и серум).

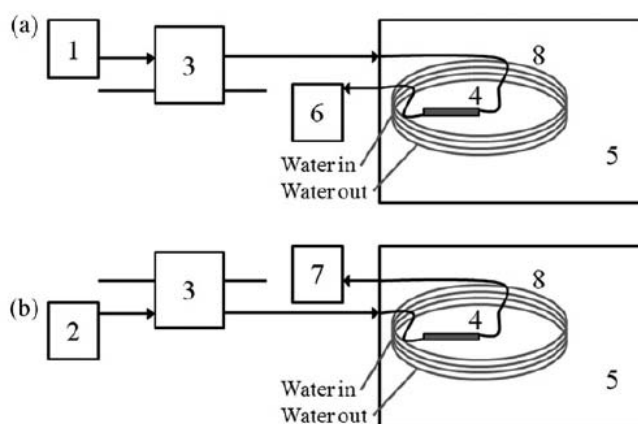


Figure 1. Sample preparation system: (a) – sorption (loading) stage, (b) – desorption (elution) stage; 1 – sample or water, 2 – eluent or water, 3 – peristaltic pump, 4 – microcolumn for separation and concentration, 5 – domestic microwave oven, 6 – effluent recipient, 7 – eluate recipient, 8 – water cooling circuit.

За първи път микровълнова енергия е използвана за ускоряване процеса на елуиране на Pt и Pd /EE/. Работата е приета за печат и вече е налична като електронна версия в Journal of Environmental Analytical Chemistry [2].

Разработен е комплексен подход за специация на платина и паладий, свързани в комплекси на хуминови киселини, в почви и уличен прах с помощта на ексклузионна хроматография и мас-спектрометрия с индуктивно свързана плазма [4]. В методиката е предложена замяна на силно агресивната натриева основа (масово използвана за екстракция на хуминови вещества от почва) със значително по-ниско токсичния натриев пирофосфат /LHC/. При това не се увеличават обемите на използваните реактиви или на остатъчните фракции. Избягва се и използването на органични реактиви за разделяне на образуваните комплекси с хуминови киселини. За първи път са открити

комплекси на платина и паладий с хуминови киселини в реални проби от околната среда, както е установено разпределението по молекулна маса на образуваните комплекси.

Изследванията на групата по биосорбция Велчева УХТ Гочев ПУ [11,12,13,17,20,31] бяха насочени към методи за мониторинг на замърсяването на водните екосистеми с тежки метали. Охарактеризирани са биосорбционните способности на отпадни биомаси от биотехнологична и хранително-вкусова промишленост /LHC/. Проучено е влиянието на редица фактори (рН, количество биосорбент, контактното време, начална концентрация на йоните, температура и др.) върху биосорбцията и биоаккумуляцията на Cr(VI), Ni(II) и други йони. Чрез химична модификация и инфрачервена спектроскопия е установено кои функционални групи играят роля на активни центрове за свързване на Cr(VI) към повърхността на биосорбентите. Биосорбционните процеси са описани теоретично с моделите на Лангмюир и Фройндлих. Проучена е кинетиката на процеса, при което са използвани различни теоретични модели. Установено е, че отстраняването на Cr(VI) от водни разтвори протича по двустепенен индиректен механизъм, включващ два последователни процеса на биосорбция и редукция на металните йони.

В СУ в сътрудничество с колеги от Македония е разработена методика за специация на антимон в природни води [8,14,41] чрез, нов подход за течно-течна микроекстракция позволяващ 400кратно концентриране, при използване на микроколичества /AE/ органичен разтворител (250 µl ксилен). Разработен е метод за фракционно извличане и идентификация на четири форми на присъствие на антимон от почви и седименти [34].

В АУ е направено сравнително изследване на влиянието на различни почвени добавки (торф, компост и биотор) върху количеството на подвижните форми на Pb, Cd, Cu и Zn и усвояването на тези елементи от картофите [36]. Установено е, че използването на торф, компост и биотор води до имобилизиране на фитодостъпните форми на тези елементи в почвата.

Също в АУ са използвани спектрални методи за определяне на микро- и макроеlementи в почва и важни за селското стопанство култури. Установена е статистически значима връзка между почвената киселинност и съдържанието на кадмий в листата, стъблата и цветовете на тютюн Виржиния, както и между общите и подвижните форми на Pb, Cd, Cu и Zn в почвата и съдържанието им в листата на тютюна. Получените резултати за връзката между съдържанието на токсичните елементи в почвата и органите на тютюна могат да бъдат полезни при решаването на редица научни и практически проблеми, свързани с прогнозирането и предпазването на продукцията от замърсяване с токсични елементи [43].

Докторант Лора Георгиева [83] съвместно с партниращата страна UA разработи върху методи за определяне на органокалаени съединения с алифатни и ароматни заместители – монобутил калай, дибутил калай, трибутил калай, монофенил калай, дифенил калай, трифенил калай. За анализ са използвани GC-MS спектрометри в Катедрата по аналитична химия в Университета в Аликанте Испания [21,47,48].

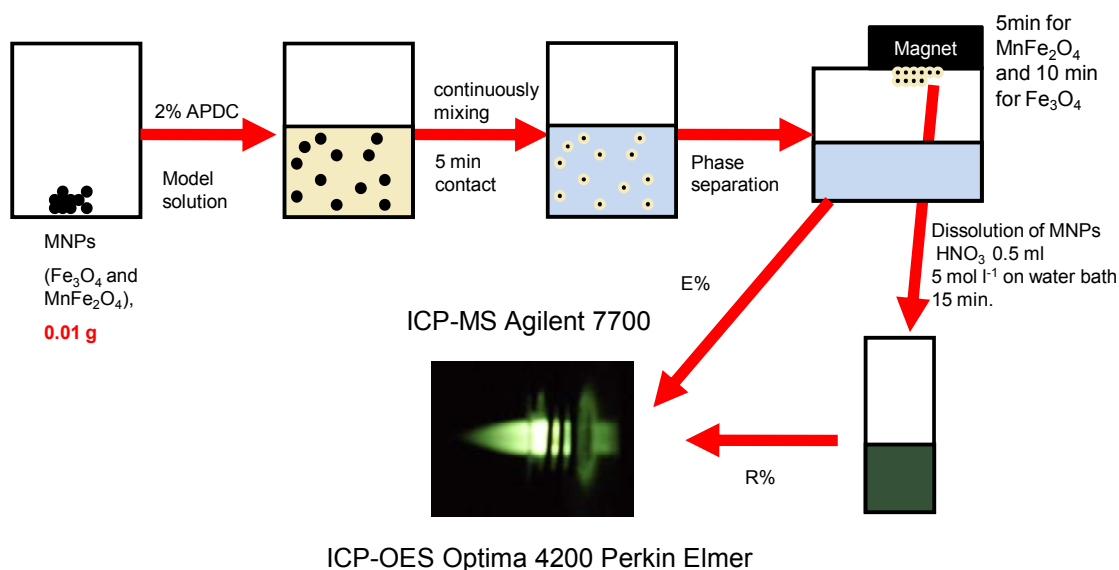
Създаден е и нов метод за течно-течна микроекстракция в микроколичества октанол /SS/ на органокалаени съединения чрез вортекс стимулиране [48] /AE/. Изследвана е възможността за използване на два дериватизиращи реагента натриев тетраетил борат и калиев тетрахлоорофенил борат KB(4Cl-Ph)- тетракис /LHC/. Последният е нов дериватизиращ реагент, който позволи груповото определяне на монометил калай, диметил калай, триметил калай, монобутил калай, дибутил калай, трибутил калай, монофенил калай, дифенил калай, трифенил калай) [16,60].

Използване на нано-частици при твърдофазна екстракция като нова стратегия за екологично целесъобразни методи /LHC/. Опитът на групата в Аликанте по отношение на синтез и приложение на магнитно активни нано-частици при твърдофазна екстракция на UV – филтри и Sn-ограничени съединения [81] бе пренесен към целите и средствата на елементния следови анализ. Създадена бе унифицирана методика за синтез на три вида магнитно активни нано-частици от: магнетит (Fe₃O₄), манганов ферит (MnFe₂O₄) и кобалтов ферит (CoFe₂O₄). Тя се основава на утаяване в основна среда на

смесените оксиди от водни разтвори на неорганични соли в съответните стехиометрични отношения. Методиката е опростена чрез избягване на необходимостта от продухване на реакционната смес с инертен газ; заменени са скъпи утайтели като 1,6-хександиамин ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) с по-евтините и достъпни NH_4OH и NaOH ; времето за синтез е намалено 8 пъти, което рефлектира и върху намаляване на консумираната за загряване на разтворите енергия /EE/ при синтез на CoFe_2O_4 и MnFe_2O_4 . Получените нано-частици са с размери от порядъка на 20-50 nm.

Частици с модифицирана чрез силиконизиране повърхност и не-модифицирана повърхност са използвани при SPE на V, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb и Cd и последващ ICP-OES анализ. Постигнати са количествени аналитични добиви за Co, Cu и Ni, докато за останалите елементи добивите са в интервала 60-85 % . При използване на немодифицирани наночастици добивите са над 90 % с изключение на Cd – 72 %. Повърхностната модификация със силиконизиране - SMnNPs е направена с цел - от една страна защита от разтваряне на материала при киселинното елуиране и запазване на твърдата фракция от сорбента /AE/, и от друга превенция на внасянето на допълнителни елементи от NPs в пробните разтвори въвеждани в плазмата [22,46,59]. Охарактеризирани са спектралните пречения и са избрани подходящи линии за ICP-OES анализ на определяемите елементи.

Проведено е изследване за групово разделяне и концентриране на 11 елемента (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb и Cd) чрез SPE на хидрофобните им комплекси с амониев пирролидиндитиокарбамат (APDC) върху магнетитни нано-частици (MNPs). Разделянето на фазите е извършено с постоянен магнит при стайна температура за 10 min. Избрани са елементи, разположени в най-обременения от спектрални пречещи влияния при ICP-MS масов диапазон (51-80 amu), като са добавени силно токсичните Cd и Pb. При оптимизация на процедурата за SPE-MNPs са използвани моделни многоелементни разтвори. Постигнати са степени на екстракция над 95% при минимален разход на лиганд (150 mg) и използване само на 10 mg MNPs.



Фиг.9. Схема на твърдофазна екстракция с магнитни наночастици

Класическата стъпка на елуиране при SPE е заменена с пълно разтваряне на отделените MNPs в малък обем разредена HNO_3 (2,5 ml 4 mol.l⁻¹), с което е постигнат фактор на обогатяване 20, а получените крайни разтвори са подходящи за последващ ICP-MS анализ [38,96,97]. Предложените нови методики са валидирани чрез анализ на CCM - Seronorm™201205 [1] и Medisafe05404 [46], и чрез метода добавено-намерено приложен към лабораторна проба урина [1,46].

Докторат Лулчо Попов започна експерименти за разработване на методи за твърдофазна групов екстракция на 22 елемента върху златни наночастици AuNPs /LHC/. За техния синтез е използвана еднофазна редукция на $[\text{AuCl}_4]^-$ във водна среда с три различни редуциращи агента: тринатриев цитрат, хидразиниев сулфат, оксалова киселина и L- цистеин [52]. Получените златни наночастици без повърхностен слой и такива с повърхностно модифициране са изследвани като потенциални сорбенти за твърдофазна екстракция. Тестван е нестандартен метод за определяне на размерът на получените частици, чрез UV-VIS спектрофотометрично измерване и използване на приближени модели на уравнението на Mie. Резултатите са сравнени с данни от измервания с трансмисионен електронен микроскоп получени в Аликанте.

Постигнато е количествено задържане върху златните наночастици за елементите: Ag, Cd, Sn, Pb, Ga, Bi, Co, Pd, Cr, Hg, Ni, Pt, Be, Mn, но за някои елементи - Cu, V, As, Rh, Tl, U, Te и Se задържането е само частично. Предстои допълнително да бъдат оптимизирани условията за провеждане на сорбционния процес [84].

2.2.3. Методи за миниатюризация и автоматизация на анализа

Икономични методи- към тази рубрика отнасяме методи с минимална пробоподготовка, и директни методи за анализ, както и методи с съкратена калибровка. Изпитвано е наличието на замърсявания с Pb, и Cd чрез директен анализ на конфети от листа при внасянето им в ETAAS. Методиката е подходяща за бърз и евтин скрининг на растителна биомаса [142].

Предложен бе ефективен метод за определяне на разтворими хлориди в търговски продукти – добавки за модификация на бетон [105]. Стандартизираните титриметрични методи се оказаха не приложими за тестваните продукти. Чрез просто разреждане с дестилирана вода до фактор $DF= 2500$, се оказа възможно определянето на хлориди чрез анали на сигналите за ^{35}Cl .

Използвани бяха и възможностите за полуколичествен анализ чрез „респонс таблица” при определяне на примеси в чист сребърен нитрат [104], алуминиево фолио [125], прахово покритие върху електронни платки [122,124].

Ново направление за миниатюризация на течно-течната екстракция е техниката – екстракция в единична капка 5 μl (single drop microextraction) /AE/. Заедно с това висок „Зелен” потенциал е замяната на традиционните органични разтворители /SS/ за течно-течна екстракция с много по-малко опасните за околната среда йонни течности /LHC/. Разработен бе нов метод за микроекстракция на 6 типа органокаласни съединения (монобутил калай, ди-бутил калай, трибутил калай, монофенил калай, дифенил калай, трифенил калай) в единична капка от ILE. Тествани са три типа йонни течности - ($[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$; $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$) и $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$) като колекторна фаза за хед-спейс микроекстракция в единична капка (HS-SDME). Избрана е йонната течност 3-methyl-1-octylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$, характеризираща се с най-голяма стабилност по време хед-спейс микроекстракционният процес.

С най-голям потенциал за „Зелени методи” са тези без пробоподготовка /EE/ или така наречените методи за директен анализ /SS/. В това направление много добри резултати постигнаха две групи – тази на доц. Дечева от ИОНХ-БАН и групата на проф. Каналс. Първата използва директен анализ на твърди проби чрез ETV. Приложени са разработки с минимална консумация на проба /AE/ за анализ на археологически находки – стъклени накити [6]. Втората група развива едно ново направление лазерно-индуцирана плазмена спектроскопия (LIBS), където повърхността на пробата се облъчва с мощен лазерен импулс и се заснема емисионния спектър генериран от микро-плазмата /AE/ [76].

Като възможна автоматизация, са тествани подходи за избягване на „ръчното” внасяне на вътрешни стандарти , чрез on-line въвеждане на поток от разтвор на вътрешен стандарт към пробните разтвори подавани към ICP-MS спектрометъра. Системата използва трипътник от тефлонови капилари, при който пробния поток от единия канал се смесва с потока вътрешен стандарт и излиза от трипътника като смесен поток - „merge stream”.

Конструирани са два варианта:

i) с използване на триканалната помпа на ICP-MS спектрометъра за едновременно подаване на проба и вътрешен стандарт – тук се постига еднаквост в пулсациите от перисталтичната помпа върху двата потока и при евентуален дрейф на перисталтичната помпа ефектът ще е еднакъв и за двата разтвор.

ii) включване на външна перисталтична помпа (свалена от стария ICP-MS ELAN 500) за независимо подаване на потока на вътрешния стандарт. Този вариант дава предимството за независимото управление на двата потока, при което може да се подбира различна обемна скорост на въвеждане на вътрешния стандарт. Освен това, в етапа на „pre-pumping“ при който перисталтичната помпа увеличава многократно оборотите си с цел промиване на системата и елиминиране ефекта на памет, външната помпа не променя своите обороти с което се пести разход на вътрешен стандарт /AE/. Резултатите от проведените изследвания се оформят в дипломна работа на Васил Кабашки [94]. Част от тях са докладвани на [78].

Тествани са нови пулверизатори и са охарактеризирани качествата на получаваните чрез тях аерозоли с оглед повишаване на ефективността на използване на пробния разтвор при режими на ниска консумация /AE/ или директно пулверизиране в ICP [27,100]. Като дарение от испанска страна, GAMA лабораторния комплекс получи два нови пулверизатора – Flow-focusing и One-Neb. „които да бъдат изпробвани с новия ICP-MS спектрометър. Много инструментално време (виж.– разпечатка лабораторен дневник [101]) бе отделено на тестване на нови прототипи пулверизатори по време на двумесечна визита на докторант Николай Ковачев. В експерименталната работа са включени, дипломанти и ЕРАЗЪМ студенти [74,77,91,100].

Трудна, но интересна задача бе разработването на метод за разделяне на формите на присъствие на хрома – чрез капилярна електрофореза. Проведено е пилотно изследване за свързване на устройство за капилярна електрофореза и прототип на Flow focusing пулверизатор към ICP-MS и ICP-OES за разделяне на Cr(III) и Cr(VI). Инж. физик Ст. Тенев помогна конструиране на лабораторната система за капилярна електрофореза, която бе свързана към ICP-MS спектрометъра. По време на тримесечна визита (януари-март 2011г.) в GAMA центъра, Н. Ковачев проведе изследвания за възможностите за на системата [50]. Постигната е изключителна миниатюризация - наблюдавани са стабилни сигнали дори при обемни скорости от 8 $\mu\text{l}/\text{min}$ и инжекционни обеми от 1 μl [27] /AE/. Очаква се работата да бъде описана в научна публикация [27].

Със съдействието на д-р Димитър Христозов (в момента на работа в САЩ) бе пренастроен софтуерния пакет ASDIPack за работа в среда на Windows XP. Успешно бе реконструирана система за дискретно въвеждане ASDI чрез автоматично управление с външно PC. Системата бе свързвана към FAAS. С това се осигуриха условия за тестване на дискретно микродозизиране, които бяха развити при определяне на Zn в кръвен серум на деца страдащи от диария [107], а също и при внасяне на микро-обеми /AE/ от ПАВ обогатена фаза от MW- CPE [42,99].

3.2.3. Получаване и обработка на данни

Създаден е практически избираем курс по ICP-MS, който бе реализиран в магистърската програма по Спектрохимичен анализ [150]. В него са представени основните проблеми, свързани с получаване и обработка на аналитични сигнали. Чрез решаването на реални аналитични задачи, студентите се обучават в подходите за корекция на спектрални и неспектрални пречещи влияния при анализ на тежки матрици. Програмата включва: оптимизация на работните условия на ICP-MS с колизионна клетка (газ He) за отстраняване на спектрални пречения при анализ на As в хлоридна матрица; определяне на Rh, Pd и Pt в уличен прах чрез ICP-MS – оценка и корекция на спектрални пречения чрез изотопни отношения, изобарна корекция и експериментално определяне на фактор на пречене; оценка и корекция на неспектрални матрични влияния при ICP-MS анализ на Be, Al, Mn, Te, Ba, Bi и

U в природни води с високо солево съдържание; метод на вътрешния стандарт – оценка и избор на подходящ вътрешен стандарт

Продължава усъвършенстването на концепцията за определяне на граничната концентрация на пречещ елемент, предизвикваща статистически значимо спектрално пречене в конкретна матрица, публикувана от членове на GAMA колектива¹. Моделът на създадения експериментално-статистически подход се доразвива като се комбинират възможностите на новия ICP-MS спектрометър за редуциране на спектрални пречения чрез колизионна клетка, с последваща математична корекция, при което е постигнато намаление на неопределеността на аналитичното измерване.

С участието на студент Василка Ангелова от магистърската програма е подготвена сравнителна оценка на бюджета на неопределеност за два стандартизирани метода за определяне на водоразтворим хром в цимент [87].

Тествано е влиянието на различни алгоритми за изглаждане на транзитни сигнали от ASDI-FAAS върху отношението сигнал шум при определяне на Zn в микролитрови обеми детски кръвен серум [107]. В изследването е включен Павел Стойков студент от магистърската програма. Съпоставени са различни изглаждащи алгоритми, както и обособени зони от транзитния пик, подложени на обработка за повишаване на отношението сигнал/ шум [98].

Партньорите от Аликанте представиха възможностите на хеометрични подходи (анализ на главни компоненти, кластерен анализ) за разпознаване на образи, илюстрирани при доказване на географския произход на бадеми, чрез проследяване на мастно-киселинния състав на ядките [82]. При многоелементни анализи с ICP-MS на голям брой проби се генерират огромни масиви от данни. Например анализирани в GAMA лабораторния център 120 проби на повърхностни води за съдържание на 11 елемента, генерираха масив с над на 3000 резултата [40]. При извършения ICP-MS панорамен анализ (за двата режима с и без колизионна клетка с хелий) на същите проби масива нарасна до над 15 хиляди резултата. Ако обектите се разглеждат индивидуално, голяма част от съдържащата се информация може да не бъде извлечена. Това мотивира приложението и оценката на хеометрични подходи за обработка на данните от ICP-MS анализите:

Разработени са алгоритми за предварителна обработка на суровите данни чрез линейни хеометрични методи – *Кластерен анализ*, *Анализ на главните компоненти с Факторен анализ* [95] и *Дискриминантен анализ* [23,57]. След идентифициране на екстремните точки и открояване на значимите променливи от незначимите е обосновано премахване на незначимите. Това е с цел намаляване на променливите и съответно намаляване на ресурса за измерване. Формирани са кластери от подобни обекти за различните географски точки на пробонабиране на повърхностните води, което би било полезно за районирането им, за оптимизирането на мониторингови програми и др. Проведени са тестове с мрежи на Коонен върху същата извадка, като и върху данни за 1678 обекта (проби води от различни точки, събирани през различни месеци в периода 2006-2008 г.). Оценката на ефективността на класификация бе затруднена, поради липсата на предварителна информация за типа и броя на класовете (“unsupervised” методи). За тази цел бе създаден алгоритъм (чрез статистически пакет R) за търсене на максимални устойчиви кластери от обекти при различна оптимизации на мрежата.

¹ *Talanta*, **77**, 889-896, 2008 (K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, G. Andreev, A. Sanchez, A. Canals, Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: Assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching)

2.3. Научно-приложни изследвания

2.3.1 Приложни изследвания

За 3,5 години (42 месеца) GAMA интегрирания университетски център доби популярност и изгради престиж на научна организация, с модерна инфраструктура и експертен капацитет който е способен да произведе реални ползи. Като правило химичния анализ винаги е в услуга на някой, най-често външен за лабораторията възложител, който се нуждае от достоверна информация за провеждане на своите изследвания или за вземане на конкретно решение. GAMA лабораторният комплекс откликна на множество заявки за аналитични експертизи в услуга на външни организации.

Една от мащабните задачи бе свързана с *Определяне стандарти за качество за химичното състояние на повърхностните води в България* [102]. Темата бе иницирана от доц. Ирина Караджова от СУ с участието на „Консорциум за интегрално управление на води” – ЕВРОПРОЕКТ ЕООД управител Владлен Ненков (финансира и организира набирането на проби и консумативите по анализа) и касае ангажиментите на Българската страна по Европейската Рамковата директива на водите РДВ (2000/60/ЕС). В GAMA лабораторния комплекс бяха доставени над 120 проби повърхностни - речни, езерни и черноморски води. Разработена бе и валидирана методика за ICP-MS анализ на ултра-следови съдържания ($< 0.1 \text{ mg.l}^{-1}$) на 11 елемента. Пробите са набрани от територията на четирите басейнови дирекции – Дунавски Район; Западно-беломорски район; Източно-беломорски район и Черноморски район.



Фиг. 10 Карта на местата от където са набрани проби повърхностни води

Проведени са паралелни измервания на група проби с колеги от СУ под ръководството на доц. Ирина Караджова. Извършени са над 3300 измервания в двата режима с и без колизионен газ He (виж в лабораторния дневник на апарата [101]). Обобщени резултати бяха докладвани в [57,65,73,78]. Доц. Караджова изказа благодарност на DO 02-70 в материалите по конкурс за професор в СУ.

Данните от паралелните измервания, показват отличните възможности на GAMA лабораторния комплекс да се справя с реални задачи. Коректността на измерванията е доказана, чрез анализ на „сляпа проба” – сертифициран сравнителен материал - CPM SLRS-5 речна вода от Канада. Много доброто съвпадение на резултатите от направените в GAMA лабораторния комплекс измервания и обявените стойности на сертификата, са представени в Приложението към отчета, и на интернет страницата на GAMA [163]. Постигнатата много висока чувствителност чрез ICP-MS измервания, предприетите мерки за опазване на пробите от замърсяване (контролирано чрез анализ на празна проба с всяка серия измервания) и постигнатото при оптимизацията високо отношение сигнал/шум са предпоставка за получаване на информация за наличните фонове нива на съдържания на Al, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Pb в повърхностните води в България [40]. Събраната информация ще бъде използвана за развитие на националната стратегията за управление на водите.

Споделяне на опит и трансфер на знания от GAMA консорциума, бяха реализирани чрез семинари и курсове за подпомагане на звена и организации имащи отношение към провеждане на химични анализи или контрол на качеството на аналитичните резултати. По тази линия са организирани обучения на специалисти от НЕК, ИАОС и ВиК [128,132,181].

През последните пет години у нас се внесоха над 15 ICP-MS апарата, 12 от които са на фирма Agilent и работят в лаборатории свързани с контрола на околната среда и опазване на общественото здраве. Амбицията на GAMA комплекса да бъде водеща експертна лаборатория бе подпомогната и от ТЕАМ, чрез предоставяне на учебни материали, както и на допълнителни софтуерни пакети за управление на ICP-MS и обработка на регистрираните сигнали (MassHunter – нова версия , и ChemStation по-стара, но използваната в другите тестови лаборатории версия). Това подпомогна изследователската и учебна работа на GAMA лабораторния комплекс и трансфера на резултати и решения към приложните лаборатории. С тези звена се поддържа интернет обмен на въпроси и съвети, изнасят се обзорни доклади на семинари [65].

Извършени са междулабораторни измервания с цел валидиране на изпитвателни процедури разработвани от аналитични лаборатории на АГРИЯ АД Пловдив [103,180], Химична екология към КЦМ АД, и Аурубис България [123,133,185]. Доказателство за надеждността на извършваните аналитични измервания с ICP-MS от GAMA лабораторния комплекс са много добрите резултати (отлично съвпадение на измерени и сравнителни стойности за Fe, Cu, Cr, Ni, Pb и Cd) от анализ на синтетична проба отпадна вода LGC Standards Aquacheck. Задачата е изпълнена в подкрепа на междулабораторно сравнение с участие на акредитираната химична лаборатория към Агрия АД [103].

Изключително активно и ползотворно сътрудничество се разви с Аналитичния център на фирма Комихрис ООД [108]. Те подкрепиха проекта още при неговото създаване и проявиха траен интерес към резултатите по GAMA. Със съдействието на експерти от GAMA бе проектирана и изградена лаборатория за анализ на тежки метали в храни към Акредитирания аналитичен център на Комихрис [172]. В нея бе инсталирана идентична на тази в ПУ микровълнова система Milestone Ethos One и нов модел атомно-абсорбционен спектрометър с електротермичен атомизатор – PerkinElmer PinAAcle 900



Фиг. 11 Нова апаратура доставена и пусната в действие в Комихрис, със съдействието на GAMA експерти.

От началото на 2012 г. регулярно се организираха съвместни анализи на хранителни проби, фуражи и козметика (виж. лабораторен дневник [101]), които бяха изпитвани чрез ETAAS в Комихрис и с ICP-MS в GAMA лабораторния комплекс, а също и с новодоставената апаратура за ICP-OES. Това взаимно изгодно сътрудничество помага на двете лаборатории да оптимизират измервателните си процедури и да потвърдят достоверността на получените данни [78,127].

Създаден бе многоелементен метод [61] за определяне на състав на алуминиево фолио за капачки и опаковки на хранителни продукти използвано от Лоримет България - [125]. Оценени са резултатите при разтваряне с различни киселинни смеси. Оптимизирани са условията за количествен и полуколичествен панорамен анализ. Сравнени са резултати от измервания чрез ICP-MS и ICP-OES.

Нестандартна задача, със съмнителен (според нас) резултат бе разработване на метод за определяне на състава на повърхностно (прахово) отлагане върху електронни платки в помощ на Сиенсис и Балканфарма Разград [122,124].

Като специфични приложни аналитични задачи могат да се причислят:

- Определяне на Zn в ундециленат [119],
- Изпитвания на химични добавки за бетон - определяне на водоразтворими хлориди и съдържание на алкалии в продукти на Веста ИНД ООД П-в [105]. Предложен бе алтернативен метод за измерване на хлориди чрез ICP-MS определяне на ^{35}Cl [65].
- Изследване съдържания на следови елементи и наличие на тежки метали в дейонизирана вода, амонячна вода, и боя за коса - Роза Импекс ООД [115].
- Изследване на съдържанието на Mn, As, Cd и Pb в козметични емулсии [114] и изследване съдържание на Se и други тежки метали в шампоан и води [121] на БИОФАРМА Лабораторис ООД
- Изследване на бетони от района на АЕЦ "Белене" за фонов съдържание на Ta, Cs, Eu, Fe, Co с потенциален риск за последваща радиация.[113]

- Изследване на разтворимостта на катализатори в условията на провеждане на окислителни реакции [110].
- Изследвания върху синтез и охарактеризиране на метали с различна дименсия с оглед развитието на безоловния припой [109]
- Изследване количеството на отложено сребро (под формата на наночастици) върху текстилни материали разработени от ДЖИ ЕМ ФАРМА ЕООД [106]
- Изпитване съдържанието на сребро в проба сребърен нитрат на прах и проверка за наличие на примеси чрез SQ ICP-MS на реактив от ТЕРЕМ " Г. Бенковски ЕООД" Пловдив [104]

Ангажирането на GAMA колектива с приложни задачи и доброто им изпълнение е сертификат за практическата ефективност на проекта. Това е в унисон със задачата от стратегията „Европа 2020” – „науката трябва да върне полза”.

2.3.2. Трансфер на знания

Друго направление, с не по-малка важност от аналитичните дейности, е оказаната методична помощ от страна на GAMA експертите за осъвременяване и разширяване на подготовката по инструментален анализ, метрологична компетентност, усвояване на новите изисквания по метрология и управление на качеството в организации, в които работят изпитвателни лаборатории. За тази активност допринесоха поддържаните дългогодишни връзки с Българския Институт по Метрология (БИМ). Инж. Димка Иванова – още в подготовката на GAMA проекта, прие да се включи, като консултант към консорциума. Въпреки, че от три години тя изпълнява длъжността Председател на БИМ, ние продължихме да поддържаме много добри контакти и да получаваме ценни съвети и информация от нея и колегите от *ГД НЦМ Отдел „Химични измервания и йонизиращи лъчения”* (Р. Чепанова), от ИА БСА (инж. Елза Янева) и Съюза на Метролозите в България (проф. Христо Радев, д-р Весела Константинова). Сътрудничеството се изразява в провеждане на съвместни експертни съвети, конференции, кръгли маси, обучения, работни срещи, консултации и др. [71,129].

В GAMA центъра е събрана литература [29,30], нормативни документи и стандарти и са изготвени презентационни материали относно актуалните метрологични изисквания за проследимост, валидиране и бюджет на неопределеността при измервания, в частност при химични анализи. Проведени са лекции, семинари и обучение на място на аналитичния персонал в акредитирани, или подготвящи акредитация звена - [130,131,148]. Интензивни курсове за обучение на персонала са проведени на територията на Аурубис България – в Пирдоп, в Комихрис – Пловдив и НЕК – Водно-електрически централи Пловдив. Получени са отлични отзиви и благодарности за полезното обучение.

2.3.3 Подпомагане на други проекти

Отчетливите постижения и прогрес на GAMA интегрирания университетски център бяха използвани в подкрепа на подготовката на други проектни предложения и съдействаха за реализирането и на други проекти [169,170]. Сред тях най-значим, и с най-голямо отражение върху GAMA е проектът BioSupport с ръководител проф. Иван Минков [169]. Този проект бе инициран основно от Биологическия факултет, но в него участват и групи от Химическия и Физическия факултети. BioSupport се финансира от 7-ма Рамкова програма (2 210 514 евро) и е сред най-сериозните успехи на ПУ. GAMA лабораторният комплекс се включи чрез работната група FBA Food and Bio-products analysis [66] заедно с групата на Prof. Canals от Аликанте и колеги от Техническият Университет във Виена с координатор Prof. Erwin Rossenberg. Разгърнатите инициативи и дейности на FBA групата получиха висока оценка от координатора на проекта [186]. Съчетанието на двата проекта (без да се допуска дублиране) доведе до отлични резултати. Разширяването на лабораторния комплекс и доставената нова апаратура бяха коментирани по-горе. Особено ползотворни за GAMA се

оказаха финансираните по BioSupport командировки и обмен на академични визити, организирани конференции и работни срещи, които стимулираха съвместните разработки с колеги от чужбина.

Членовете на ИГАС участващи в GAMA проекта, подкрепиха и вътрешен ПУ проект за изграждане на *Център по химия и физика на нови материали* [170]. По този проект на територията на КАХКХ бе създаден нов лабораторен комплекс и бе закупен нов Раман ИЧ спектрометър на BRUKER FT-IR Vertex 70, FT-Raman модул, Раманов микроскоп, приставки за нарушено пълно вътрешно отражение (ATR) и за дифузно отражение (DRIFT) (обща сума 320400 лв.) Това е лаборатория за молекулен и повърхностен анализ, която като поле на изследване може да допълва задачите свързани с елементния и изотопен анализ на GAMA лабораторния комплекс. С помощта на Рамановия микроскоп бяха наблюдавани проби при разработването на процедури за синтез на магнитни наночастици - [22,96].

Нов проект, в който GAMA интегрирания център ще намери поле за бъдещо развитие е проектът с координатор Доц. Иван Христов Чалъков - „*Изграждане на капацитет за трансфер на технологии в ПУ „Паисий Хилендарски” по Оперативна Програма „Развитие на конкурентоспособността на българската икономика” 2007-2013 г.* [171].

2.4. Обучение

Развитието на GAMA проекта, доставената по него апаратура, както и апаратите от BioSupport и от Центъра за химия и физика на материалите, рязко подобриха инструменталната база и осигуриха възможности за модерно обучение по Химичен анализ на студенти в трите степени – Бакалавър, Магистър и Доктор. Идеята за развитие на методи щадящи околната среда получи още по-широко отражение в академичната дейност на членовете на консорциума.

Към активностите за обучение с пряко отношение към GAMA следва да бъдат отчетени:

А) Образователно-квалификационна степен Бакалавър:

- нов курс *Инструментален анализ* (45 ч. лекции и 60 ч. упражнения) – Бакалавърска програма специалност *Медицинска химия* II курс и *Химия и Физика* III курс – от учебната 2010/11 [136];
- нов курс *Аналитична химия и инструментални методи за анализ* (45 ч. лекции и 30 ч. упражнения)
- бакалавърска програма специалност *Екология на биотехнологичните производства* II курс от учебната 2010/11 [135];
- нов курс – *Анализ на лекарствени вещества I част* (30 ч. лекции и 45ч. упражнения) – Бакалавърска програма специалност *Медицинска химия* IV курс от учебната 2012/13 [148];

Популяризирането на философията на Зелена химия в анализа бе засилено и при традиционните курсове по Аналитична химия и инструментален анализ, които се четат в бакалавърските програми на обучение на студенти по специалностите в химическите факултети на ПУ [151] и СУ. В ПУ се организира група от заинтересовани студенти (Евелина Върбанова - Химия III к. Слава Цонева и Елисавета Ганчева – Компютърна Химия III к., Златина Вълкова – Компютърна химия II к и Мюжгян Халил – Компютърна химия IV к.), които проявиха интерес към дейностите на GAMA лабораторния комплекс. Голяма част от тях избраха Магистърската програма „*Спектрохимичен анализ*”,

Интегрираният университетски център бе в услуга на студенти при тяхната подготовка на дипломни работи

Активните връзки развивани с университета в Аликанте позволиха да затвърди традицията за обмен на преподаватели и изнасяне на размени лекции.



Фиг.12 Проф. Каналс сред студенти *Компютърна химия, Университетска химия и Химия с маркетинг* в ПУ

Б) Образователно-квалификационна степен Магистър :

Успешната реализация на GAMA проекта се оказа много добра предпоставка за развитие на обучението по магистърски програми в Химическия факултет на ПУ – *Спектрохимичен анализ* (СХА) и *Химия и екология* (ХЕ), и в Биологическия факултет – *Екология и опазване на екосистемите* (ЕООС). Направен бе опит за обявяване на нова Магистърска програма – *Мениджмънт и управление на отпадъците* , но поради липса на достатъчно експертен капацитет магистратурата не бе предложена.

Магистърската програма имаща най-пряко отношение към реализирането на GAMA проекта е тази, която КАХКХ обяви – „*Спектрохимичен анализ*”. За първи път по нея бе проведено обучение със студенти (задочна форма) през учебната 2009/10.



Фиг. 13. Студенти магистърска програма – „*Спектрохимичен анализ*”, (задочна форма) 2011/12

GAMA идеите за приоритетно развитие на аналитични методи щадящи околната среда, залегнаха при подготовката на лекционни материали и лабораторни упражнения.

Нови курсове разработени в магистърските планове през втория период са:

- *Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма* [150]
- *Метрология и управление на качеството* (Задължителен курс) [145]
- *Съвременни методи и тенденции в елементния спектрален анализ*[149]
- *Атомно-абсорбционна спектрометрия* (избираем) [147];
- *Green sample preparation for analysis* (избираем) [143];
- *Зелени методи за следови елементен анализ* (избираем) [137];
- *Пробоподготовка - методи за разлагане, разделяне и концентриране* (задължителен) [139];
- *Анализ на екологични обекти* (30 ч. лекции и 40 ч упражнения) за специалност *Химия и екология* (задължителен) от 2011/12 [138].

Много добре бе посрещнат избираемият курс в магистърската програма, предложен от проф. Каналс “*Green sample preparation for analysis: Miniaturization of solid-liquid and liquid-liquid extraction*” [140] . Курсът бе посетен освен от студенти, така и преподаватели и докторанти. Като гост лектори бяха поканени и хабилиитирани преподаватели от СУ и БАН [142].

Разработени бяха нови упражнения за основани на принципите на “зелени аналитични методи”.

Студентите бяха поощрявани да работят по курсови работи, свързани със задачите на GAMA [87,89,96,97,98,99].

GAMA лабораторният комплекс бе ангажиран и с обучението на студенти от Биологическия факултет на ПУ по магистърска програма – „**Екология и опазване на околната среда**”. Разработени са демонстрационни упражнения и лекционни курсове:

Химичен анализ в екологията [144,146] и *Статистически методи в екологията*

Занятията са с практическа насоченост и се демонстрират конкретни решения на реални задачи от химичния екологичен мониторинг.

Обучението на магистри се разрасна през втория период, когато в GAMA лабораторния комплекс се обучаваха – както следва:

Таблица. 3 Брой студенти обучавани в магистърски програми свързани с GAMA

Магистърска програма	2009/10	2010/11	2011/12
Спектрохимичен анализ	6	3	11
Химия и екология	7	4	6
Екология и опазване на екосистемите	23	13	26

Много добро постижение е увеличаващия се интерес към тези магистратури, който води до записване на по-голям брой студенти. Реализацията на дипломираните магистри за 2010/ е 68 % за специалност *Химия и Екология* и 78% за *Спектрохимичен анализ*. От обучаваните в момента (2011/12) магистри *Спектрохимичен анализ* – 9 вече работят по специалността в изследователски и контролни лаборатории.

Ще се търсят възможности за по-широко превличане на студенти и от другите факултети и университети партньори. Тук добър пример са Е. Харизанова дипломант на СУ [99], Горан Янков [92] дипломант на Биологическия факултет на ПУ и Стела Динева [93] дипломант на Катедра химична технология на ПУ.

Към академичните активности за обучение се отнасят и организирания вътрешни семинари [63,64,67,81,82], летни училища [141], изнесени семинари и курсове за специалисти, които бяха вече коментирани [128,133,134], както и интензивните курсове от академичен обмен [134].

Активностите по създаването на докторантското училище, както и привлечените докторанти са разгледани в точка **2.1.2.**

Заклучение: GAMA интегрираният университетски център предлага рядка възможност за модерни и интересни упражнения със съвременна аналитична апаратура и илюстрация на реални аналитични задачи. Това несъмнено е изключително важно за обучението на студентите, което заедно с разработените лекционни курсове ще позволи да се повиши качеството на подготовка и се постигне ниво на компетентност съвместимо с европейските образователни стандарти в областта на аналитичната химия.



4. ПРИЛОЖЕНИЯ КЪМ НАУЧНИЯ ОТЧЕТ

- [1] Violeta Stefanova, Deyana Georgieva, Veselin Kmetov, Ivan Roman, Antonio Canals, Unmodified manganese ferrite nanoparticles as a new sorbent for solid phase extraction of trace metals - APDC complexes followed by inductively coupled plasma mass spectrometry analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, on-line available, DOI 10.1039/C2JA30139C (2012)
- [2] Nikolay Kovachev, Alfredo Sanchez, Kiril Simitchiev, Violeta Stefanova, Veselin Kmetov, Antonio Canals, Microwave-assisted solid phase extraction prior to ICP-MS determination of Pd and Pt in environmental and biological samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92 (2012) 1106.
- [3] Krasimir Ivanov, Penka Zapryanova, Milena Petkova, Violeta Stefanova, Veselin Kmetov, Deyana Georgieva, Violina Angelova, Comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry and colorimetric determination of total and extractable phosphorus in soils, *Spectrochimica Acta Part B*, available on-line, doi:10.1016/j.sab.2012.05.013 (2012)
- [4] Valentina Lyubomirova, Rumyana Djingova, Identification of Pt and Pd bound to humic acid species in spiked soils and street dusts by size exclusion chromatography and ICP-MS, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 23 (2011) 38.
- [5] Kiril Simitchiev, Elena Harizanova, Violeta Stefanova, Veselin Kmetov, Nikolay Kovachev, Antonio Canals, Microwave-Assisted Cloud Point Extraction in Combination with Air Segmented Discrete Sample Introduction as a Green Method for Flame Atomic Absorption Analysis of Zn, Cu, Pb and Cd, *Asian Chemistry Letters*, 15 (2011) 45.
- [6] Albena Detcheva, Juergen Hassler, Ralitsa Georgieva, Feasibility of ETV-ICP-OES for characterization of archaeological glasses *Analytical Letters*, 45 (2012) 603.
- [7] Albena K. Detcheva, Paunka S. Vassileva, Ralitsa H. Georgieva, Dimitrinka K. Voykova, Tsvetelina I. Gerganova, Yordanka Y. Ivanova, Adsorption properties of a nanostructured hybrid material containing aluminium towards some metal ions, *Cent. Eur. J. Chem.*, 9 (2011) 932.
- [8] Jožica Majda Serafimovska, Sonja Arpadjan, Trajče Stafilov, Speciation of dissolved inorganic antimony in natural waters using liquid phase semi-microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, (2011) 46.
- [9] N. Milcheva, P. Broz, J. Buršik, G.P. Vassilev, Thermochemical and phase diagram studies of the Bi-Ni-Sn system, *Thermochimica Acta*, (2012) accepted for publication.
- [10] Paunka Vassileva, Albena Detcheva, Adsorption of Some Transition Metal Ions [Cu(II), Fe(III), Cr(III) and Au(III)] onto Lignite-based Activated Carbons Modified by Oxidation, *Adsorption Science and Technology*, 28 (2010) 229.
- [11] Velizar Gochev, Zdravka Velkova, Margarita Stoytcheva, Dobrin Hadjiev, BIOSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM BY WASTE MYCELIUM OF TRICHODERMA LONGIBRACHIATUM, *Journal of International Scientific Publication: Ecology & Safety*, 3 (2009) 604.
- [12] Velizar Gochev, Zdravka Velkova, Margarita Stoytcheva, REMOVAL OF Cu (II), Ni (II) AND Cr (VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY RESTING CELLS OF ASPERGILLUS AWAMORI, *Journal of International Scientific Publication: Ecology & Safety*, 3 (2009) 615.
- [13] Velizar Gochev, Zdravka Velkova, Margarita Stoytcheva, Hexavalent chromium removal by waste mycelium of *Aspergillus awamori*, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75 (2010) 551.
- [14] Jožica Majda Serafimovska, Sonja Arpadjan, Trajče Stafilov, Stanko Ilik Popov, Dissolved inorganic antimony, selenium and tin species in water samples from various sampling sites of river Vardar in Macedonia and Greece, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 30 (2011) 181.
- [15] Paunka Vassileva, Albena Detcheva, Removal of Toxic Ions from Aqueous Solutions Using Lignite-Coal-Based Activated Carbons Modified by Oxidation, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, (2011) 242.
- [16] L. Georgieva, I.P. Román, V. Stefanova, V. Kmetov, A. Canals, Ionic liquids used as a green approach in headspace single drop microextraction and GC-MS determination of organotin compounds, *Journal of International Scientific Publication: Ecology & Safety*, 4 (2012) accepted for publication.
- [17] Velizar Gochev, Zdravka Velkova, Margarita Stoytcheva, Screening of dead microbial biomasses as prospective hexavalent chromium biosorbent, *Scientific Works of the University of Food Technologies, Plovdiv, LVI*, (2009) 325.

- [18] E. H. Ivanova , A. K. Detcheva, *Green analytical chemistry and its perspectives in Bulgaria*, *Bulgarian Chemical Communications*, 44 (2012) 5.
- [19] Albena Detcheva, Paunka Vassileva , Ralitsa Georgieva, *Adsorption of lead onto a silica based nanostructured hybrid material containing aluminium*, *Доклади на Българската академия на науките*, 64 (2011) 815.
- [20] Велизар Гочев, Здравка Велкова , Маргарита Стойчева, *Оптимизация на процесните параметри за биосорбция на Cr (VI) върху отпадни пивни дрожди*, *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ* 48 (2009) 136.
- [21] L. Georgieva, I.P. Román, V. Stefanova, V. Kmetov , A. Canals, *Headspace single drop microextraction as a green method for organotin compounds GC-MS determination*, *Научни трудове на Съюза на учените в България - Пловдив*, (2012) приета за отпечатване.
- [22] D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Roman, N. Kovachev , A. Canals, *Application of bare and silica-coated MnFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a sorbent for solid phase extraction and ICP-OES trace elements determination*, *Годишник на ПУ" П.Хиландарски"*, (2012) приета за отпечатване.
- [23] St. Nachkova, V. Stefanova, K. Simitchiev, D. Georgieva, V. Kmetov , I. Karadjova, *Application of chemometric methods for interpretation of data from ICP-MS analysis of surface waters*, *Научни трудове на Съюза на учените в България - Пловдив* (2012) приета за отпечатване.
- [24] S. Petrova, L. Yurukova , I. Velcheva, *Araxacum officinale as a biomonitor of metals and toxic elements*, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, (2012) in press.
- [25] S. Petrova, *Biomonitoring study of air pollution with Betula pendula Roth*, *Ecologia Balkanica*, 3 (2011) 1.
- [26] Y.G. Hristeva, G.M. Gecheva , L.D. Yurukova, *Preliminary species list and first data of air pollution monitoring*, *Ecologia Balkanica*, 3 (2011) 89.
- [27] Николай Ковачев, *Разработка на комбинирана система за капилярна електрофореза и пробовъвеждане в индуктивно свързана плазма Coupling of capillary electrophoresis with ICP-MS by means of prototipe microsampling nebulizers for speciation of Cr (III) and Cr (IV)*, *НЕЗАВЪРШЕНА*, (2012)
- [28] Николай Ковачев, *Изследване на нови пулверизатори за пробовъвеждане в индуктивно свързана плазма*, *НЕЗАВЪРШЕНА*, (2012)
- [29] В. Кметов, 2009, съставител Рахила Борисова "Основи на химичния анализ", Изд. Водолей Бюджет на неопределеност (глава 13.2) (книга) 9789549415435
- [30] E. Vassileva V. Kmetov, *Practical examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry*, Edited by Nineta Majcen, Philip Taylor Chapter 2 *Analysis of Gold Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry* 978-92-79-12021-3 / 1018-5593
- [31] Velizar Gochev , Zdravka Velkova, October 2009, *Microbiologia BALKANICA - 6th Balkan Congress of Microbiology*, Ohrid, Macedonia
Removal of Cr(IV) from aqueous solutions using waste mycelium of Trichoderma longibrachiatum (nocmer)
- [32] Iván Román, Dimitar Bozhilov, Veselin Kmetov, Violeta Stefanova, Alberto Chisvert, Amparo Salvador , Antonio Canals, 22-23 January 2009, *IUMA – conference*, Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Alicante, Spain
Syntesis and characterization of magnetic-coated nanoparticles for extraction and analysis of UV-filters (nocmer)
- [33] Iván Román, Dimitar Bozhilov, Veselin Kmetov, Violeta Stefanova, Alberto Chisvert, Amparo Salvador , Antonio Canals, March 2009 *Workshop on Analytical Miniaturization ("lab-on-a-chip") 2009 Conference*, Alcala Spain
solid phase microextraction with coated-magnetic nanoparticles of of UV-filters and HPLC separation (nocmer)
- [34] Jojica Serafimovska, Sonja Arpadjan , Trajče Stafilov, 23-26 September 2009 *5th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry*, Fatsa-Ordu/Turkey
Fractionation analysis of Antimony in Soils and Sediments (nocmer)
- [35] K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, N. Kovachev , A. Canals, 29 Март - 1 Април 2009 г., Краков (Полша)

- [36] Violina Angelova, Radka Ivanova, Krasimir Ivanov, *Effect of organic amendments on heavy metals uptake by potato plants, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia, (2010)*
- [37] R. Djingova, 05-90 October, ISEAC - 36th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry - Roma (участие на конференция)
- [38] D. Georgieva, V. Paskaleva, Z. Valkova, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Roman, A. Canals, 18-19 Юни 2010 г., 8^{-ма} научна конференция по Химия на Химически факултет при ПУ "П. Хилендарски", Копривицица
Application of magnetic nanoparticles for preconcentration of trace elements by solid phase extraction (постер)
- [39] Krasimir Ivanov, M. Petkova, Violina Angelova, Penka Zaprjanova, 18-19 Юни 2010 г., 8^{-ма} научна конференция по Химия на Химически факултет, ПУ "П. Хилендарски", Копривицица
Rapid aqua regia digestion of industrial polluted soils for determination of heavy metals (постер)
- [40] St. Nachkova, V. Stefanova, K. Simitchiev, D. Georgieva, V. Kmetov, I. Karadjova, 18-19 Юни 2010 г., 8^{-ма} научна конференция по Химия на Химически факултет при ПУ "П. Хилендарски", Копривицица
Development of a green ICP-MS method for monitoring of trace elements relevant to the regulations of EU water frame directive (постер)
- [41] Jojica Serafimovska, Sonja Arpadjan, Trajce Stafilov, 18-19 Юни 2010 г., 8^{-ма} научна конференция по Химия на Химически факултет, ПУ "П. Хилендарски", Копривицица
Speciation of Antimony in Natural Waters Using Liquid-liquid Microextraction Combined with Electrothermal Atomic Absorbtion Spectrometry (постер)
- [42] K. Simitchiev, E. Harizanova, V. Stefanova, V. Kmetov, A. Canals, 18-19 Юни 2010, 8^{-ма} научна конференция по Химия на Химически факултет при ПУ "П. Хилендарски", Копривицица
Multielemental cloud point extraction in combination with air segmented discrete sample introduction FAAS as a green analytical method (постер)
- [43] Penka Zaprjanova, Krasimir Ivanov, Violina Angelova, Lilko Dospatliev, *Relation between soil characteristics and heavy metal content in Virginia tobacco, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia, (2010)*
- [44] D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Román, A. Canals, 30.01-3.02. 2011, European winter conference on plasma spectrochemistry, Zaragoza, Spain
Magnetic nanoparticles solid phase extraction of trace metals - APDC complexes prior to inductively coupled plasma - mass spectrometry analysis (poster)
- [45] D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Román, N. Kovachev, A. Canals, 14-16 October 2011, 9-th Chemistry Conference, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria
Application of bare and silica-coated MnFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a sorbent for solid phase extraction and icp-oes trace elements determination (poster)
- [46] D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Román, N. Kovachev, A. Canals, 21-23 September 2011, Analytical nanoscience and nanotechnology, Toledo, Spain
ICP-OES trace elements determination after solid phase extraction on non-modified and silica-coated manganoferrite nanoparticles (poster)
- [47] L. Georgieva, I. Roman, V. Kmetov, V. Stefanova, A. Canals, 10.11.2011, XIII научна сесия „Техника и технологии, естествени и хуманитарни науки“, Съюз на учените в България – Пловдив, гр. Пловдив
Headspace single drop microextraction of organotin compounds followed by thermal desorption GCMS (poster)
- [48] L. Georgieva, I.P. Román, V. Stefanova, V. Kmetov, A. Canals, 14-16 October 2011, 9-th Chemistry Conference, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria
Vortex or ultrasound assisted in-situ derivatization and liquid-liquid microextraction of organotin compounds, followed by gcms analysis (poster)
- [49] Kr. Ivanov, V. Stefanova, M. Petkova, V. Kmetov, P. Zayirianova, D. Georgieva, V. Angelova, CSI, XXXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Rio de Janeiro, Brazil



Comparison of ICP-MS and colorimetric determination of total and extractable phosphorous in soils (poster)

- [50] N. Kovachev, M. A. Aguirre, M. Hidalgo, K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, A. Canals, 14-16.10.2011, 9th Chemistry Conference AND Workshop BioSupport, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv
Elemental speciation by capillary electrophoresis with inductively coupled plasma spectrometry: enhancement by flow focusing® nebulization (poster)
- [51] S. Petrova, L. Yurukova, Seminar of ecology 2011, Union of Scientists in Bulgaria
Lichen-bags as a biomonitoring technique in an urban area, Plovdiv (Bulgaria)
- [52] L. Popov, V. Stefanova, S. Nachkova, 14-16 October 2011, 9-th Chemistry Conference, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria
Synthesis and applicability of gold nanoparticles as sorbents for trace elements solid phase extraction combined with icp-ms analysis (poster)
- [53] P. Shegunova, K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, E. Rosenberg, A. Canals, 14 -16.10.2011, 9th Chemistry Conference AND Workshop BioSupport, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria
Application of cloud point extraction for complex investigation of organic pollutants and trace elements in canned fish (poster)
- [54] K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, A. Canals, 30.01-04.02.2011, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Zaragoza, Spain
Microwave-assisted cloud point extraction in combination with plasma spectrometry techniques for multielemental trace analysis (poster)
- [55] E. Varbanova, V. Stefanova, D. Georgieva, Kr. Ivanov, S. Petrova, L. Yurukova, 14-16 October 2011, 9-th Chemistry Conference, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria
Simultaneous determination of P, S, K, other essential and trace elements in plant and soil samples by ICP-MS (poster)
- [56] L. Yurukova, S. Petrova, 31 January – 2 February 2011, 24-th Task Force Meeting, Switzerland
Use of mosses in an urban area, Bulgaria
- [57] Ст. Начкова, В. Стефанова, К. Симитчиев, Д. Георгиева, В. Кметов, Ир. Караджова, 10.11.2011, XIII научна сесия "Техника и технологии, естествени и хуманитарни науки", Съюз на учениците в България - Пловдив
Приложение на хемометрични подходи за интерпретация на данни от ICP-MS анализ на повърхностни води (poster)
- [58] I.P. Román, D. Maneva, V. Stefanova, V. Kmetov, A. Chisvert, A. Canals, 14-16 October 2011 9-th Chemistry Conference, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria
Development of an ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction procedure for steroid sex hormones before liquid chromatographic analysis (poster)
- [59] D. Georgieva, V. stefanova, V. Kmetov, I. Román, N. Kovachev, A. Canals, 19-20 january 2012, VIII Scientific conferences, Department of materials, University of Alicante, Spain
Magnetic nanoparticles as sorbents for solid-phase extraction of trace elements before ICP-OES determination: Evaluation of matrix and spectral interferences (poster)
- [60] L. Georgieva, I. Roman, V. Stefanova, V. Kmetov, A. Canals, 8-12 june 2012, International Scientific Events, Ecology and safety, Sunny Beach, Bulgaria
Ionic liquids used as a green approach in headspace single drop microextraction and GCMS determination of organotin compounds (poster)
- [61] E. Varbanova, V. Stefanova, D. Georgieva, V. Kmetov, 8-12 june 2012, International Scientific Events, Ecology and safety, Sunny Beach, Bulgaria
Trace elements determination in Al foil used in food industry (poster)
- [62] K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, N. Kovachev, A. Canals, 29 Март - 1 Април 2009 г., Краков (Полша)
Development of green analytical chemistry concept by alternative energy sources (MW and US) stimulation of CPE preconcentration procedure (доклад) ISBN: 978-83-928784-0-7
- [63] Лора Георгиева, ноември 2009 г., КАХКХ при ПУ
Идеи за "зелени" методи за анализ - резултати от International Summer Schools 2009 - Instrumental Analysis (семинар)

- [64] Албена Дечева-Чакърова, 11 Ноември 2009 г., КАХКХ при ПУ и Институт по Обща и Неорганична Химия при БАН
Директният Атомно-Абсорбционен Анализ - зелен аналитичен метод за изследване на сертифицирани сравнителни материали (семинар)
- [65] В. Кметов, 27 Май 2010 г., лектор - АНАЛИТИКА 2010, ТЕАМ и Agilent, хотел Хилтън, София
Приложение на ICP-MS Agilent 7700 в България - възможности за ЗЕЛЕНИ аналитични методи (семинар с международно участие)
- [66] В. Кметов, 18-19 Март 2010 г., Kick-Off Meeting, Пловдив, конферентна зала Пълдин
Presentation of the Faculty of Chemistry, participating in the project BioSupport, (доклад)
- [67] Николай Ковачев, 22 Март 2010 г., КАХКХ при ПУ и УА
Определяне на естествени антиоксиданти чрез капилярна електрофореza в микропроточен чип с електрохимичен детектор (семинар)
- [68] A. Canals, 14-16 October 2011, 9th Chemistry Conference and Workshop BioSupportt Plovdiv
Green analytical methodologies: advances in liquid-liquid microextraction and detection methods (Lecture)
- [69] V. Stefanova, october 2010, University of Alicante
Thransient signals as a chalinge for scaling multi-elemental ICP-MS instruments (lecture)
- [70] V. Kmetov, V. Stefanova, K. Simitchiev, D. Georgieva, N. Kovachev, A. Canals, 26-29.05.2011, Seventh National Conference on Chemistry and International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, Sofia, Bulgaria
Development of methods for trace element determination in accordance with Green chemistry principles (prsentation)
- [71] Веселин Кметов, 20-23 юни 2011, II национален научен симпозиум с международно участие "Индустриалната метрология в България - състояние и перспективи 2011", ПОК "Леденика", Враца
МЕТРОЛОГИЯТА в академичната дейност на Химическия Факултет на Пловдивския Университет "П. Хилендарски" (lecture)
- [72] Веселин Кметов, 12 Май, Специализиран семинар - ANALYTICA 2011 (Безопасност на храните)
Достойнства на ICP-MS Agilent 7700 при определяне на елементен състав на храни и питейна вода (лекция)
- [73] Веселин Кметов, 11 Май, Специализиран семинар - ANALYTICA 2011 (Опазване на околната среда)
Дастойнства на ICP-MS Agilent 7700 при анализ на проби от околната среда (лекция)
- [74] Николай Ковачев, КАХКХ при ПУ "П. Хилендарски"
Разработване на характеризиране на Flow Focusing и Flow Blurring пулверизатори за пробовъвеждане в плазмена спектрометрия (Лекция)
- [75] ТЕАМ, 11-12 Май, Специализиран семинар - ANALYTICA 2011
- [76] Hristina Nikolova, Miguel Angel Aguirre, Montserrat Hidalgo, A. Canals, 5-6 June 2012, Thermo seminar, Plovdiv, Bulgaria
Green analytical chemistry: Trace elemental analysis on water samples by liquid-liquid microextraction (LLME)-laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) (lecture)
- [77] Antonio Canals Веселин Кметов, 30 юни 2012, АНАЛИТИКА 2012 специализирани семинари, Sofia, Bulgaria
ГАМА проект - Българо-Испанско сътрудничество за развитие на зелени аналитични методи (лекция)
- [78] Веселин Кметов, 5-6 Юни 2012 г., Thermo семинар, Пловдив, България
Определяне на следи от тежки метали в храни и обекти на околната среда (лекция)
- [79] ТЕАМ, 30-31 Май, Специализиран семинар - ANALYTICA 2012
- [80] D. Georgieva, Scientific report, University of Alicante
Application of magnetic nanoparticles for solid phase extraction of hydrophobic metal complexes with APDC (lecture)
- [81] Iván Román, 15 Март 2010 г., Научен семинар на КАХКХ при ПУ



New strategies in sample preparation for extraction and preconcentration: recent developments in solid and liquid phase extraction (семинар)

- [82] *Iván Román, 29 Март 2010 г., Научен семинар на КАХКХ при ПУ
Chemometric classification and stability determination of monovarietal almond and olive oils by chromatography and FTIR spectrometry (семинар)*
- [83] *Лора Иванова Георгиева, редовен докторант, 1 Март 2009 - 1 Март 2012 г., КАХКХ при ПУ, ръководител доц. Веселин Кметов
Развитие на методи за анализ в съгласие с принципите на Зелена химия (докторант)*
- [84] *Лулчо Рангелов Попов, 1 Март 2010 - 1 Март 2013 г., КАХКХ при ПУ, ръководител доц. Виолета Стефанова
Аналитични възможности на системи за твърдофазна микроекстракция в комбинация с масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (докторант)*
- [85] *Кирил Симитчиев, 8 Юни 2009 г., СНС по неорганична и аналитична химия към ВАК
Разделяне и концентриране на родий, паладий и платина посредством екстракция при температура на коагулация и анализ чрез плазмена спектрометрия (дисертационен труд)*
- [86] *Славия Петрова редовен докторант, Биологически факултет на ПУ, ръководител доц. Илияна Велчева, март 2010 г. - КАХКХ при ПУ и катедра Екология и опазване на околната среда
Проследяване на атмосферно замърсяване с тежки метали в растителни обекти (тревисти и дървесни видове и мъхове) в района на град Пловдив. (изследване)*
- [87] *Василка Ангелова, Април 2010 г., КАХКХ при ПУ
Оценка на алтернативни методи за определяне съдържанието на водоразтворим Cr (VI) в цимент (Курсов проект, Магистратура "Спектрохимичен анализ")*
- [88] *Никола Балимезов, 25 Септември 2009 г., КАХКХ при ПУ
Екстракция при температура на коагулация на платина и определяне чрез електротермична атомно-абсорбционна спектрометрия (дипломна работа)*
- [89] *Никола Балимезов, Георги Кръстев, Май 2010 г., КАХКХ при ПУ
Разработване на методи за микровълново-подпомогната киселинна минерализация на проби бетон (Курсов проект, Магистратура "Спектрохимичен анализ")*
- [90] *Евелина Върбанова, 2011, КАХКХ при ПУ "П. Хилендарски"
Определяне на калий, фосфор и сяра в растения и почви с масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (дипломна работа за ОКС Бакалавър)*
- [91] *Елисавета Ганчева, КАХКХ при ПУ "П. Хилендарски"
Аерозолни характеристики и ефективност на пренос при въвеждане на водни и органични разтвори в ICP-OES посредством различни типове пулверизатори (дипломна работа)*
- [92] *Горан Янков - редовен дипломант, Биологически факултет катедра Екология и опазване на околната среда, март 2010 г. - КАХКХ и КЕООС при ПУ
Замърсяване на почви с тежки метали и проследяване на биоаккумуляция по трофичната верига в района на КЦМ - Пловдив. (изследване)*
- [93] *Стела Динева, 2009 г., КАХКХ при ПУ и катедра Химична технология при ПУ
Екологични и технологични аспекти на работата на пещта с кипящ слой в цинковото производство (дипломна работа, Магистратура Химия и екология)*
- [94] *Васил Кабаики, КАХКХ при ПУ
Приложение на система за смесване на потоци с цел on-line въвеждане на вътрешен стандарт при ICP-MS (Дипломна работа, ОКС Бакалавър)*
- [95] *Стефка Начкова, 21 септември 2011, КАХКХ при ПУ "Паисий Хилендарски"
Приложение на хемометрични методи за интерпретация на данни от ICP-MS анализ на природни води (дипломна работа, ОКС магистър)*
- [96] *Розалина Николова, Април 2010 г., КАХКХ при ПУ
Синтез на магнетитни наночастици. Изследване влиянието на молния излишък от лиганда при твърдофазна екстракция на хидрофобни метал-APDC комплекси със сорбент магнетитни наночастици. (Курсов проект, Магистратура "Спектрохимичен анализ")*
- [97] *Веселина Паскалева, Април 2010 г., КАХКХ при ПУ*

Синтез и приложение на $MnFe_2O_4$ наночастици като сорбент при твърдофазна екстракция на хидрофобни комплекси на метали. (Курсов проект, Магистратура "Спектрохимичен анализ")

- [98] Павел Стойков, Април 2010 г., КАХКХ при ПУ
Дискретно пробовъвеждане в Атомно-абсорбционната спектрометрия - като "зелен метод" (Курсов проект, Магистратура "Спектрохимичен анализ")
- [99] Елена Харизанова, 23 Юли 2010, КАХКХ при ПУ и КАХ при СУ
Групов екстракция при температура на коагулация в комбинация с пламъково атомно-абсорбционно определяне (дипломна работа - Магистър)
- [100] Недялка Радоева Чолакова, Компютърна химия Ф№ 0566002, 25 Септември 2010 г., КАХКХ при ПУ и DACFC UA
Охарактеризиране на пулверизатори за директно въвеждане на водни и етанолни аерозоли в индуктивно свързана плазма (дипломна работа, съвместно изследване с Универитета в Аликанте)
- [101] ГАМА лабораторен комплекс, Разпечатка от работен дневник на апарат ICP-MS Agilent 7700 относно извършените измервания свързани с проекта ГАМА
- [102] ГАМА лабораторен комплекс, Ноември 2009 - Март 2010, КАХКХ при ПУ и КАХ при СУ
ЕВРОПРОЕКТ ЕООД - определяне на стандарти за качество за химичното състояние на повърхностните води. Разработване на методика за групово определяне на следови съдържания (ppt) от Al, As, Cr, Cu, Cd, Ni, Fe, Mn, Pb, Zn и Hg в природни речни и морски води. Анализ на 120 проби от четирите басейнови дирекции в България. (изследователска и приложна задача)
http://www.europjects.biz/index.php?option=com_content&view=article&id=13:2009-10-02-15-19-43&catid=3:2009-10-01-18-15-42
- [103] ГАМА лабораторен комплекс, Декември 2009, КАХКХ при ПУ и Акредитирана лаборатория на АГРИЯ АД Пловдив
Междублабораторно сравнение, определяне на Cr, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Hg и Fe в синтетични отпадни води, LGC Standards Aquacheck PT (приложно изследване, валидиране)
- [104] ГАМА лабораторен комплекс, Октомври 2009 г., КАХКХ при ПУ
Изпитване съдържанието на сребро в проба сребърен нитрат на прах и проверка за наличие на примеси чрез SQ ICP-MS на реактив от ТЕРЕМ "Г. Бенковски ЕООД" Пловдив (приложно изследване)
- [105] ГАМА лабораторен комплекс, Ноември-Декември 2009 г., КАХКХ при ПУ
Изпитвания на химични добавки за бетон. Определяне на водоразтворими хлориди и съдържание на алкалии в продукти на Веста ИНД ООД П-в. Определяне на Cl чрез метод на стандартната добавка в разредени проби чрез ICP-MS с колизионна клетка с хелий. (изследователска и приложна задача)
- [106] ГАМА лабораторен комплекс, Февруари Март 2009 г., КАХКХ при ПУ
Изследване количеството на отложено сребро върху текстилни материали разработени от ДЖИ ЕМ ФАРМА ЕООД (изследователска и приложна задача)
- [107] Виолета Стефанова, Деяна Георгиева, Кирил Симитчиев, Ноември - Декември 2009, ГАМА лабораторен комплекс
Оптимизиране на система за дискретно въздушно-сигментирано микродозирание в FAAS за определяне на цинк в кръвен серум (изследване)
- [108] Михаил Тодоров, 2 Май 2009, Аналитичен център за лабораторни изпитвания Комихрис ООД, Пловдив
Дискусионна кръгла маса - инструментална екипировка за следови елементен анализ в храни (работна среща) <http://www.komihris.com/>
- [109] Ваня Гандова, 2009-2010 г., КАХКХ при ПУ и катедра Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия при ПУ
Изследвания върху синтез и охарактеризиране на метали с различна дименсия с оглед развитието на безоловния припой (изследвания)
- [110] Стоянка Христоскова Мария Стоянова, 2009-2010 г., Катедра Физикохимия на ПУ
Изследване на разтворимостта на катализатори в условията на провеждане на окислителни реакции (изследване)
- [111] Iván Román, Deyana Georgieva, 1 - 31 Март 2010 г., КАХКП при ПУ и UA



- Synthesis of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles with oleic acid surface modification (изследване)*
- [112] *Iván Román , Lora Georgieva, 1- 31 Март 2010 г., KAXKX при ПУ и UA*
Solid phase extraction with magnetic nanoparticles for separation and concentration of organotin compounds with subsequent element specific detection (изследване)
- [113] *ГАМА лабораторен комплекс, март 2010 г. - ГАМА лабораторен комплекс*
Изследване на бетони от района на АЕЦ "Белене" за фоновото съдържание на Та, Cs, Eu, Fe, Co обуславящи потенциален риск за последваща радиация. Проект на доц. Христов и доц. Маринова, катедра Атомна физика, ПУ "П. Хилендарски" (изследване)
- [114] *ГАМА лабораторен комплекс, октомври, Изследване на съдържанието на Mn, As, Cd и Pb в козметични емулсии Биофарма Лабораторис ООД (приложно изследване)*
- [115] *ГАМА лабораторен комплекс, ноември 2010, Изследване за съдържания на следови елементи и наличие на тежки метали в дейонизирана вода, амонячна вода, и четири проби боя за коса - продукти на Роза Импекс ООД (приложно изследване)*
- [116] *ГАМА лабораторен комплекс, октомври 2010, Анализ на растения и почви - БФ при ПУ" П. хилендарски" (приложно изследване)*
- [117] *Зл. Гарова, юни 2011, Ученици от СОУ "проф. д-р Асен Златаров" (ръководител Зл. Гарова) - Определяне съдържанието на манган в природни и питейни води;*
- [118] *ГАМА лабораторен комплекс, юни 2011, Методика за анализ на съдържание на следови елементи в бутилирани води - Институт ОНХ,БАН (приложно изследване)*
- [119] *ГАМА лабораторен комплекс, ноември 2011, Методика за анализ на Zn в цинков ундециленат - УХТ (приложно изследване)*
- [120] *ГАМА лабораторен комплекс, декември 2011, Анализ на катализатори и разтвори подложени на катализа - Катедра физикохимия (приложно изследване)*
- [121] *ГАМА лабораторен комплекс, Изследване съдържание на Se и други тежки метали в шампоан и води на БИОФАРМА Лабораторис ООД*
- [122] *ГАМА лабораторен комплекс, октомври 2011, май 2012, Панорамен анализ на повърхностни отлагания върху електронни платки - Сиенсис (приложно изследване)*
- [123] *ГАМА лабораторен комплекс, февруари 2012, Разработен е контролен метод за определяне на Bi и примесни елементи в чиста електролизна мед за Аурубис България АД (приложно изследване)*
- [124] *ГАМА лабораторен комплекс, май 2012, Полуколичествен анализ на отлагания върху електронни платки - Балканфарма Разград АД (приложно изследване)*
- [125] *ГАМА лабораторен комплекс, февруари, април, юни 2012, Методика за анализ на състав на алуминиево фолио за опаковка на хранителни продукти в помощ на Лормет-България ООД (приложно изследване)*
- [126] *ГАМА лабораторен комплекс, май 2012, Анализ на метали в детергент - УХТ (приложно изследване)*
- [127] *ГАМА лабораторен комплекс, януари - юни 2012, Сравнителни анализи на хранителни проби - Комихрис АД (приложно изследване)*
- [128] *В. Кметов, 30 Ноември - 4 Декември 2009 г. , ИАОС Плевен*
лектор - Семинар на ИАОС - МОСВ Анализ на следови съдържания на токсични елементи в проби от околната среда с най-новата апаратура ICP-MS (Курс - Пречения и методи за отстраняването им) (обучителен семинар)
- [129] *В. Кметов, 10-14 септември, XXI Национален научен симпозиум с международно участие "Метрология и метрологично осигуряване 2011", Созопол*
Кръгла маса по проблемите на обучението по метрология във висшите училища
- [130] *Веселин Кметов, 24 април 2012г., НЕК ЕАД, Пловдив*
Неопределеност при химични изпитвания и изготвяне на бюджет на неопределеността на резултати от химични анализи (Лекция)
- [131] *Веселин Кметов, февруари 2012 - май 2012, АЦЛИ Комихрис*
Прилагане на методите за определяне на тежки метали в храни, води, фуражи, козметика в практиката на АЦЛИ (Лекция)
- [132] *В. Кметов - лектор, 10 -11 Март 2009 г. , ИАОС София*
Въведение в инструменталния анализ чрез ICP-MS (обучителен семинар)
- [133] *В. Кметов - лектор, 6-7 и 13-14 Юли 2009, АУРУБИС България, гр.Пирдоп*
Инструментални методи за анализ - атомна спектроскопия (интензивен курс)



- [134] В. Кметов - лектор, 13-14 Май 2010, УА, Испания
Qualimetry in spectrochemical analysis (интензивен курс)
- [135] ХФ, ПУ "П.Хилендарски"
Курс Аналитична химия и инструментални методи за анализ – Бакалаври, специалност Екология на биотехнологичните производства II курс (учебна програма)
- [136] ХФ, ПУ "П.Хилендарски"
Курс Инструментален анализ за бакалаври, специалност Медицинска химия II курс и Химия и Физика III курс (учебна програма)
- [137] ХФ, ПУ "П.Хилендарски"
Курс Зелени методи за следови елементен анализ - СХА избираем (учебна програма)
- [138] ХФ, ПУ "П. Хилендарски"
Курс Анализ на екологични обекти - ХЕ задължителен (учебна програма)
- [139] ХФ, ПУ "П. Хилендарски"
курс Пробоподготовка - методи за разлагане, разделяне и концентриране - СХА задължителен (учебна програма)
- [140] Antonio Canals, Март 2010 г., КАХКХ при ПУ и УА
Green sample preparation for analysis: Miniaturization of solid-liquid and liquid-liquid extraction (избираем курс магистърска програма Спектрохимичен анализ)
- [141] Лора Георгиева, 5-12 Юли Македония (Скопие), 12-19 Юли Сърбия (Нови Сад), 24-30 Август 2009 България (София)
Centre of Applied Spectroscopy: international summer schools 2009 - instrumental analysis (обучение)
- [142] Албена Дечева-Чакърлова, Януари 2010, КАХКХ при ПУ и Институт по Обща и Неорганична Химия при БАН
Директни методи на атомната спектрометрия за анализ на твърди проби (Избираем курс, Магистратура "Спектрохимичен анализ")
- [143] Антонио Каналс, Веселин Кметов, Деяна Георгиева, курс Методи за разделяне и концентриране, щадящи околната среда (*Green sample preparation for analysis*) - СХА избираем (учебна програма)
- [144] В. Кметов, Януари 2009, КАХКХ при ПУ и КЕООС при ПУ
Статистически методи в Екологията (Курс за обучение в програма на магистратура Екология и опазване на екосистемите.) <http://web.uni-plovdiv.bg/kmetov/Education/EDU-BG.htm>
- [145] В. Кметов, Март 2010, КАХКХ при ПУ
Метрология и управление на качеството (Курс за обучение в програма на магистратура Спектрохимичен анализ) <http://web.uni-plovdiv.bg/kmetov/Education/Masters%27SCA/MUK%27Metrology%27Quality%27Meanegement%27Masters%27SpectChim%27Analysis%2709.pdf>
- [146] В. Кметов, Януари 2010, КАХКХ при ПУ и Катедра Екология и опазване на околната среда
Химичен анализ в екологията (Курс за обучение в програма на магистратура Екология и опазване на екосистемите.) <http://web.uni-plovdiv.bg/kmetov/Education/EDU-BG.htm>
- [147] В. Кметов, ХФ, ПУ "П.Хилендарски"
Курс Атомно-абсорбционна спектрометрия - СХА избираем (учебна програма)
- [148] К. Симитчиев, ХФ, ПУ "П.Хилендарски"
Анализ на лекарствени вещества I част - бакалаври, специалност Медицинска химия IV курс (учебна програма)
- [149] Виолета Стефанова, Декември 2009 - Януари 2010, КАХКХ при ПУ
Съвременни методи и тенденции в елементния спектрален анализ (Задължителен курс, Магистратура "Спектрохимичен анализ")
- [150] Виолета Стефанова, Април 2010 г., КАХКХ при ПУ
Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (Избираем курс, Магистратура "Спектрохимичен анализ")
- [151] Виолета Стефанова, Февруари - Май 2010, КАХКХ при ПУ
Аналитична химия с инструментални методи (Задължителен курс, Бакалавърска степен специалност Медицинска Химия)



- [152] ПУ "П. Хилендарски", 14 Октомври 2011 г., Удостоверение за удостояване на проф. Антонио Каналс с почетното звание "Доктор Хонорис Кауза" на Пловдивския Университет
- [153] ПУ и TEAM, Анекс към договор за възлагане на обществена поръчка №11 от 08.07.2009г.
- [154] Стефка Начкова, 06 Октомври 2009 - текущо, ГАМА лабораторен комплекс, КАХКХ при ПУ младши специалист химик-изследовател (назначаване на длъжност)
- [155] Ректор на ПУ Проф. Иван Куцаров, 13 Април 2009 г., интернет страница на Пловдивски Университет
Процедура за възлагане на обществена поръчка за доставка на апаратура за атомна спектрометрия - 1 бр. масспектрометър с индуктивно свързана плазма и 1 бр. пламъков атомно-абсорбционен спектрометър (интернет сайт) <http://www.uni-plovdiv.bg/news.jsp?id=1056&ln=1>
- [156] В. Кметов, В. Стефанова, К. Симитчиев, 16 Март 2009, София, Научноизследователски институт по криминалистика и криминология
Запознаване с възможностите и демонстрация на масспектрометър Thermo XSeries II ICP-MS
- [157] В. Кметов, 30 септември 2010 г., Писмо до НФНИ относно забавено финансиране на втория етап по ДО- 02-70
- [158] В. Кметов, 14 декември 2010 г., Писмо до НФНИ относно корекции при плащане на заявена апаратура по ДО- 02-70
- [159] В. Кметов, 27-30 Юли 2008, Валдборн, Германия
ICP-MS Round table meeting Agilent meets key scientist
Проучване възможностите на ICP-MS апаратите на Agilent - лабораторни демонстрации (командировка)
- [160] В. Кметов, 27-30 Юли 2008, Perkin Elmer Монца, Италия
Проучване възможностите на ICP-MS апаратите на Perkin Elmer - лабораторни демонстрации (командировка)
- [161] ГАМА network група, Октомври 2009 г., интернет
Анонсиране на създаването на интегрирания университетски център и ГАМА лабораторен комплекс (интернет сайт, печатни издания)
<http://www.bgfactor.org/index.php?cm=2&ct=62&id=20991>
<http://news.plovdiv24.com/116630.html>
<http://plovdiv.dir.bg/2009/10/28/news5291379.html>
www.radar.bg/redirect.php?newsid=6415238
www.potv.eu/116629.html
<http://www.europojects.biz/>
- [162] В. Кметов, В. Стефанова, К. Симитчиев, 30 Януари, София, СРНОКОЗ
Работна среща - демонстрация на масспектрометър Agilent 7500 ICP-MS
- [163] Атанас Терзийски, Огнян Пукалов, Николай Кочев, Веселин Кметов, Фефруари 2009 г., интернет сървър при ПУ
"Human network management group" - официална интернет страница на ГАМА (интернет сайт) <http://www.gama.argon.uni-plovdiv.bg/>
- [164] ГАМА, 11 април 2009 г., КАХКХ при ПУ
Работен семинар по проект "ГАМА Университетски център за развитие на екологично целесъобразни методи за следови анализ на обекти от околната среда" (работен семинар)
- [165] ГАМА, декември 2010, Споразумение на партньорите в ГАМА консорциума относно изпълнението на втория етап Декември 2010 - Май 2012 по договор с НФНИ ДО 02-70
- [166] ПУ "П. Хилендарски", 28 Октомври 2009 г., КАХКХ при ПУ
Официално откриване на ГАМА ICP-MS лабораторен комплекс (форум)
<http://www.gama.argon.uni-plovdiv.bg/>
- [167] Химически Факултет при ПУ "П. Хилендарски", 14-16 Октомври, 9th CHEMISTRY CONFERENCE
- [168] ПУ "П.Хилендарски", 11 Април, Катедра аналитична химия и компютърна химия при ПУ "П.Хилендарски"



Тържествено откриване на модернизирана лаборатория за следови елементен анализ на храни и биопродукти

- [169] Иван Минков, Декември 2009 - Ноември 2012, EC FP7 REGPOT-2009-1
Strengthening the University of Plovdiv research potential in plant systems biology and food biotechnology (BIOSUPPORT) (проект по седма рамкова програма)
http://cordis.europa.eu/fetch?CALLER=FP7_PROJ_EN&ACTION=D&DOC=1&CAT=PROJ&R CN=92958
- [170] Химически Физически и Биологически Факултет при ПУ, 2009-2011 г., НПД ПУ
Център по химия и физика на нови материали (проект - фонд научни изследвания на на НПД при ПУ)
- [171] Иван Чалъков, Оперативна Програма „Развитие на конкурентоспособността на българската икономика” 2007-2013 г.
Изграждане на капацитет за трансфер на технологии в ПУ „Паисий Хилендарски”
- [172] Комихрис ООД, 10 юни 2012 г., Отзив - Комихрис
- [173] Д. Аланджийски,
Отзив - Аграрен университет
- [174] Кирил Гавазов, 10 юни 2012 г., Отзив - катедра ОНХМОХ, ХФ на ПУ "П.Хилендарски"
- [175] Боян Боянов, 14 юни 2012г., Отзив - катедра ХТ, ХФ на ПУ"П.Хилендарски"
- [176] Р. Джингова, 05 юни 2012г., Отзив - ФХФ СУ"Св. Климент Охридски"
- [177] К. Иванов, Отзив - УХТ Пловдив
- [178] проф. Георги Василев, 12 юни 2012г., Отзив - катедра ОНХМОХ, ХФ на ПУ"П.Хилендарски"
- [179] Лиляна Юркова, Отзив - Биологически факултет, ПУ"П.Хилендарски"
- [180] Агрив АД, Отзив - Агрив АД, (2012)
- [181] ИАОС, Отзив - ИАОС, регионална лаборатория Пловдив, (2012)
- [182] Илиана Велчева, 18 юни 2012, Отзив - катедра ЕООС, БФ на ПУ "П.Хилендарски"
- [183] СНЦ "Зелени Балкани", Отзив и благодарности за извършен анализ на природни води и утайки р. Луда Яна (2012)
- [184] Мария Стоянова, Отзив - катедра Физикохимия при ПУ "П. Хилендарски", (2012)
- [185] Албена Дуралиева, отзив - Аурубис България АД, (2012)
- [186] Иван Минков, Отзив - принос на ГАМА и групата Food and Bio-products Analysisi (FBA) към проекта BioSupport
- [187] А. Canals, Отзив ГАМА
- [188] Хр. Христов, Отзив ГАМА - Атомна физика
- [189] Проф. дхн Красимир Иванов, ОТЗИВ Аграрен Университет





4. РЕЗЮМЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

3.1. Резюме на български език

В резултат на договор ФНИ ДО 02-70, бе създаден интегриран университетски център **GAMA** (Green Analysis Academic Centre). В центъра се изгради лабораторен комплекс, за целите на който бе закупен най-нов модел масспектрометър с индуктивно свързана плазма ICP-MS Agilent 7700. Апаратурата бе инсталирана, обучен бе персонал, назначен бе млад изследовател. Колективът на консорциума успешно реализира трите главни задачи на GAMA проекта:

i) Спомогна за разширяване на интердисциплинарното сътрудничество между различни университетски структури – катедри, природни факултети, университети (Пловдивски Университет, Софийски Университет, Аграрен Университет, Университета по Хранителни Технологии и Университета в Аликанте, Испания) и звена на БАН. Осигури им достъп до модерна научна апаратура, създаде възможност за обмен на идеи и трансфер на знания.

ii) Разви научни изследвания за създаване на нови методи за следови анализ, подчинени на принципите на “Зелената Химия” и основани на щадящи околната среда процедури:

- по-безвредни аналитични технологии – екстракция при температура на коагулация; екстракция с йонни течности; използване на хуминови к-ни; биосорбция; твърдофазна екстракция с магнитни и златни наночастици и др.

- икономия на реагенти – директен анализ на твърди проби чрез електротермично или лазерно изпарение; екстракция в единична капка, микродозирание, ефективни пулверизатори и др.

- икономия на енергия – микровълново третиране, разработка на бързи групови анализи и др.

Разработени са аналитични методи с приложения в агрохимични изпитвания, екологични експертизи на води, почви, растения, лекарства, козметика, клинични проби, храни, индустриални материали. Проведени са експертизи в услуга на Агрис, Аурубис, Балканфарма, Биофарма, Веста ИНД, Зелени Балкани, Лоримет, Комихрис, КЦМ АД, Роза Импекс, Сиенсис, ТЕРЕМ и др.

iii) Създадени са модерни условия за обучение на студенти в трите образователни степени - бакалавър, магистър и доктор:

- изградено е докторантско училище със 7 компютърна мини-зала. GAMA комплексът бе в услуга на над 15 докторанта.

- създадена е нова Магистърска програма – *Спектохимичен анализ* и са подпомогнати други две.

GAMA интегрираният комплекс се развива като експертен център и реализира трансфер на знания и опит към външни лаборатории и организации – Аурубис, ИАОС, Комихрис, НЕК и др.

Консорциумът е създал 25 научни публикации, от които 18 в международни списания (още две са в процес на завършване); две глави в книги; 16 доклада на конференции в чужбина; 15 в България от които 8 на форуми с международно участие. Изготвени са учебни материали за 11 магистърски курса. Работи се по 17 интердисциплинарни изследователски задачи в сътрудничество със специалисти от областта на инструменталния анализ, екологията, ядрената физика, биологията и медицината.

GAMA проектът допринесе за успеха и на проект по 7-ма Рамкова програма – BioSupport. Благодарение на BioSupport, лабораторният център се обогати с нов ICP-OES спектрометър и нова мощна микровълнова система за разлагане на проби и лаборатория за пробоподготовка.

Изключително ползотворно се разви сътрудничеството с групата на проф. Каналс от Университета в Аликанте. Оценка за заслугите на проф. Каналс е удостояването му през 2011 г. с почетното звание „Доктор хонорис кауза” на Пловдивския Университет”.

Идеята за развитие на Зелената химия става все по-актуална и широко приета. Проектният замисъл на GAMA не е застрашен след приключване на договорния период. Създадени са необходимите условия и е утвърдено конструктивно партньорство, които са залог за бъдещо развитие.

Проектът GAMA получи благодарности и признание в 18 отзива.

Благодарим на Фонда! Положихме много усилия, но сме доволни от резултата.

Продължаваме с още по-голяма решимост нататък.



Резюме на английски език

By the financial support from the NSF DO 02-70, an *integrated university center GAMA* (Green Analysis Academic Centre) was created. State of the art laboratory complex was established after purchasing the latest generation of mass spectrometer with inductively coupled plasma ICP-MS Agilent 7700. The instrument was installed, staff was trained, a young researcher has been employed. The three main tasks of the GAMA project have been successfully accomplished:

i) Expansion of interdisciplinary cooperation between different university structures - Departments, Natural Science Faculties, Universities (University of Plovdiv, University of Sofia, Agricultural University, University of Food Technologies as well as the University of Alicante, Spain) and Bulgarian Academy of Science units. An access to a modern equipment and place for ideas and knowledge transfer was ensured.

ii) Scientific research was done dedicated on assessment and development of new methods for analysis which are in agreement to the "Green Chemistry" principles and are based on environmentally friendly procedures;

- Harmless analytical technologies – cloud point extraction, extraction with ionic liquids, humic acids, biosorption, solid-phase extraction with magnetic and gold nanoparticles etc;

- Saving of reagents - direct analysis of solid samples by electrothermal evaporation or laser breakdown spectroscopy; a single drop micro extraction, microsampling, efficient nebulizers etc.

- Energy saving - microwave treatment, matrix independent analysis of several analytes etc.

The methods developed have been applied for agrochemical analysis, environmental tests of water, soil, plants, pharmaceutical products, analysis of cosmetics, clinical samples, food and industrial materials. Analytical studies for private and public entities have been performed in favor of: Agria Corp., Aurubis, Biofarma, Vesta Ins, Lorimet, Siensis, Komihris, KCM etc.

ii) Modern facilities for students' training were created in the three educational degrees - bachelor, master and doctoral:

- a doctoral school was established equipped with a classroom with 7 computers. The GAMA project has supported the work of more than 15 PhD students;

- a new curricula for a Master's program - *Spectrochemical analysis* was created and assistance to two others was given.

The GAMA integrated complex has progressed as a center of excellence and implements knowledge transfer to outside laboratories and organizations. Educational training courses were given in analytical units as EEA (Executive Environment Agency), Komihris, NEK (National Electric Company) and others..

The consortium has produced 25 scientific papers (two more are in preparation), 2 book chapters, 16 scientific reports at conferences abroad, 15 reports at conferences in Bulgaria from which 8 are internationale. Seven new Master courses were prepared.

The accomplished activities included 17 interdisciplinary research tasks in cooperation with specialists in the field of instrumental analysis, ecology, nuclear physics, biology, food science and medicine.

The GAMA project has contributed to the success of BioSupport project financed by the 7FP. Thankfully to BioSupport the GAMA laboratory center was enhanced with a new ICP-OES spectrometer, a new powerful system for microwave digestion of samples and new sample preparation laboratory.

Extremely fruitful collaboration was established with the group of Prof. Canals from the University of Alicante. As a result of his contribution and merits, in the year 2011, Prof. Canals was awarded as „*Doctor Honoris Causa*” of the University of Plovdiv.

The idea for development of Green chemistry becomes increasingly important and widely accepted. The GAMA concept is not threatened after the contract period. The necessary facilities and infrastructure have been made and constructive partnership established which are guarantees for future development.

We are thankful to the National Science Fund.

We work hard and we are happy with the outcomes obtained.

We move on with even greater determination.

