

90 години Катедра по аналитична химия. Катедра „Аналитична химия“ във Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ в периода 1982–1991 г.

Ст. Александров

*Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, Факултет по химия и фармация,
бул. „Дж. Баучер“ 1, 1164 София
Факс: 02-9612438, ел. поща: ahsa@chem.uni-sofia.bg*

В статията е описан деветгодишният период (1982–1991 г.) от съществуването на Катедрата по аналитична химия във Факултета по химия и фармация в СУ „Св. Кл. Охридски“ по повод на 90-годишнината на катедрата. Според индивидуалната преценка на автора, ръководител на катедрата през този период, той може да се характеризира с обединяване на усилията на катедрата за развитие и израстване на научно-преподавателските кадри в съответствие с изискванията на Закона за научните степени и звания и правилника за приложението му.

Учебно-възпитателната работа със студенти и докторанти е провеждана по традиционните форми за катедрата с незначителни промени. Отделно е необходимото внимание не само на основните курсове, но и на спецкурсовете. Научно-изследователската работа, във връзка с фундаментални изследвания, е провеждана във формираните научни групи по традиционна тематика. При извършване на научни изследвания, свързани с практиката, може да се акцентира върху определянето на ниски концентрации в различни обекти и анализ на чисти и особено чисти вещества.

Катедрата по аналитична химия във Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Кл. Охридски“ е създадена с административен акт през 1924 г. В периода 1982–1991 г. катедрата е във факултет с названието Химически факултет на Софийски университет „Климент Охридски“.

Ръководители на катедрата са проф. Захари Караогланов (1924–1943 г.), проф. дн Никола Пенчев (1943–1971 г.), доц. Люляна Кочева (временно изпълняваща длъжността „Ръководител на катедрата“ (1971–1972 г.), доц. д-р Радка Христова (1972–1982 г.), проф. дн Иван Б. Иванов (4 месеца временно изпълняващ длъжността „Ръководител на катедрата“ през 1982 г.), проф. дн Стоян Александров (1982–1991 г.), акад. Панайот Р. Бончев (1991–1999 г.), проф. дн Димитър Л. Цалев (1999–2008 г.), проф. дн Румяна Джингова (2008–2012 г.) и проф. д-р Стефан Цаковски (от 2012 г. досега).

От 21.09.1982 г. до 9.02.1991 г. ръководител на Катедрата по аналитична химия е Стоян Александров Не-

делчев. Той е избран за доцент през 1980 г. и като такъв е избран за ръководител на катедрата. При встъпването в длъжност на доц. Александров съставът на катедрата е както следва:

1. Панайот Ранков Бончев, професор, доктор на химическите науки
2. Радка Кирилова Христова, доцент, кандидат на химическите науки
3. Христо Тодоров Даиев, доцент, кандидат на химическите науки
4. Донка Христова Нонова, доцент
5. Веселина Янкова Михайлова, доцент, кандидат на химическите науки
6. Божана Георгиева Желязкова, главен асистент, кандидат на химическите науки
7. Бисера Евтимова Евтимова, главен асистент
8. Димитър Любомиров Цалев, главен асистент, кандидат на химическите науки
9. Васил Драгомиров Симеонов, главен асистент, кандидат на химическите науки
10. Елена Георгиева Колева, главен асистент
11. Соня Харутюн Арпаджян-Ганева, главен асистент, кандидат на химическите науки
12. Геомил Иванов Пеков, старши асистент
13. Николина Кръстева Кулева, асистент
14. Георги Трифонов Георгиев, асистент
15. Стефан Михайлов Белчев, научен сътрудник
16. Мариана Йонова Митева, научен сътрудник, кандидат на химическите науки
17. Малина Георгиева Новкиришка, специалист-химик
18. Мария Ангелова Иванова, специалист-химик
19. Румяна Петрова Гечева, специалист-химик
20. Мария Борисова Илиева, специалист-химик
21. Румяна Георгиева Джингова, специалист-химик, кандидат на химическите науки
22. Илка Лазарова Великова, химик-техник
23. Цветанка Петкова Джелебова, химик-техник
24. Роза Велинова Божилова, химик-техник
25. Екатерина Илиева Димчева, химик-техник

На по-особен статут, както към катедрата, така също и към Химическия факултет, е Лабораторията по инфрачервена спектроскопия, в която на щат са:

- 26. Михаил Георгиев Арнаудов, научен сътрудник
- 27. Любка Маринова Шишкова, научен сътрудник
- 28. Мария Борисова Илиева, специалист-химик

През 1982 г. се пенсионира доц. д-р Радка Христова, а през 1984 г. – доц. Донка Нонова. По здравословни проблеми през 1983 г. катедрата напуска ас. Никола Кулева.

След защита на дисертация за научна степен „кандидат на химическите науки“, за научни сътрудници са избрани специалист-химиците Малина Новкиришка (1982 г.), Мария Иванова (1983 г.) и Румяна Джингова (1983 г.). Заедно с останалите асистенти те участват с пълна учебна натовареност в учебния процес.

През 1983 г. в катедрата постъпва, първоначално на непостоянен, а по-късно и на постоянен щат, като специалист-химик, а през 1987 г. е избрана за асистент:

- 29. Ирина Богданова Караджова

По предложение на ръководителя на катедрата, през 1983 г. гл. ас. д-р Ивелин Кулев е прехвърлен от Лабораторията по радиохимия към катедра „Неорганична химия“ в катедра „Аналитична химия“.

През 1988 г. към катедрата е прехвърлена Лабораторията по електронен парамагнитен резонанс от БАН със сътрудниците в нея и съответната ЕПР апаратура:

- 30. Елена Петкова Ганева, научен сътрудник
- 31. Георги Петров Гочев, научен сътрудник

През годините на разглеждания период, целият колектив на катедрата полага изключително големи усилия за нормално провеждане на учебния процес, съгласно съществуващия учебен план. Лекциите по аналитична химия (за всички специалности), по физични методи в химията (физични методи за анализ и изследване на неорганични обекти), по специален аналитичен практикум (специална аналитична химия), по аналитична химия на околната среда, хеометрия, методи за разтваряне, разделяне и концентриране, биокоординационна химия се изнасят от най-високо квалифицираните преподаватели в катедрата. Учебните програми както по задължителните, така също и по изборните дисциплини за редовните и за задочните студенти, се обсъждат и актуализират периодично. На студентите се предлагат голям брой интересни и полезни за тях избираеми дисциплини. Много често по-голямата част от студентите от даден курс предпочитат курсовете на катедрата пред тези на другите катедри.

Катедрата обръща сериозно внимание на преподаването на аналитична химия в Биологическия факултет



Служители на Катедрата по аналитична химия и някои членове на техните семейства в научноизследователската станция „Гьолечица“ в Рила след семинар и приятелска вечеря, дадена от наскоро избрания ръководител на катедрата Стоян Александров през есента на 1982 г. Отляво на дясно, първи ред: Илка Александрова, Емилия Василева, Ирина Караджова, Румяна Гечева, Любка Шишкова, Стефан Белчев, Тодоров (съпруг на фотографа Евгения Тодорова), Димитър Цалев, Христо Даиев; отляво на надясно, втори ред: Роза Рагина, Бисера Евтимова, Стоян Александров, Соня Ганева, Велчо (съпруг на Емилия Василева), Малина Новкиришка, Васил Симеонов, Донка Нонова, Мария Илиева, Мариана Митева, Божана Желязкова, Евгения Тодорова (фотограф на ХФ), Никола Йорданов (съпруг на Божана Желязкова), Александър Станчев, Панайот Р. Бончев, Георги Трифонов Георгиев и Михаил Арнаудов.

на СУ. На специален семинар в Научноизследователската база „Гюлецица“, с участието на преподаватели от катедри, където се преподава аналитична химия, като от ВХТИ-София, ВХТИ-Бургас, ВПИ-Шумен, Фармацевтичен факултет и др., е обсъдено преподаването на аналитична химия на студенти от нехимически специалности.

За провеждане на учебния процес на високо ниво се подготвят и издават необходимите учебници и учебни помагала.

През периода са издадени 12 нови, основно преработени или стереотипни издания на учебници и учебни помагала:

1. Л. Л. Кочева, Д. Хр. Нонова, Качествен полумикроанализ, второ преработено издание, Наука и изкуство, София, 1984; трето преработено издание, 1990.
2. П. Р. Бончев, Увод в аналитичната химия, трето стереотипно издание, Наука и изкуство, София, 1985.
3. Ст. Александров, Сборник от решени задачи по аналитична химия, СУ „Кл. Охридски“, София, 1982.
4. Р. Христова, Д. Цалев, Б. Желязкова, В. Михайлова, Ст. Александров, Ръководство по количествен анализ, второ преработено издание, Наука и изкуство, София, 1986; трето стереотипно издание, 1991.
5. Ст. Александров, Аналитична химия – учебник и ръководство за студенти биолози, СУ „Кл. Охридски“, София, 1984; второ преработено издание, 1991.
6. Хр. Даиев, Б. Желязкова, С. Белчев, Д. Цалев, Л. Шишкова, М. Митева, Ю. Харизанов, Н. Пиперов, Ръководство по физични методи за анализ и изследване на неорганични обекти, Наука и изкуство, София, 1985; второ стереотипно издание, 1991.
7. Ст. Будуров, П. Ковачев, С. Ганева, М. Михов, Ст. Армянов, К. Петров, Ц. Каменова, М. Арнаудов, А. Ленчев, Ст. Караиванов, Ръководство по неорганична химична технология, СУ „Кл. Охридски“, София, 1988.
8. К. Костадинов, Л. Боянова, Р. Манева, Е. Цифудин, Л. Кочева, Химия – учебник за 8 клас, Народна просвета, София, 1988.
9. К. Костадинов, Л. Кочева, Л. Боянова, Р. Минева, Е. Цифудин, Химия – учебно помагало за свободноезбираема подготовка в 8 клас, Народна просвета, София, 1988.
10. В. Симеонов, Принципи на обработка на данни от химични анализи, СУ „Кл. Охридски“, София, 1988.

Независимо от голямата заетост с преподавателска работа някои от колегите написват книги с монографи-

чен характер, които се оценяват много високо от научната общност:

1. И. Хавезов, Д. Цалев, Атомно-абсорбционен анализ, Наука и изкуство, София, 1980; И. Хавезов, Д. Цалев, Атомно-абсорбционный анализ, Перевод с българского языка, Химия, Ленинград, 1983.
2. Р. Христова, В. Симеонов, Потенциометрия, Наука и изкуство, София, 1983.
3. D. L. Tsalev, Z. K. Zaprianov, Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice, Vol. 1, Analytical aspects and health significance, CRC Press, Boca Raton, Florida (USA), 1983, ISBN 0-8493-5604-2.
4. D. L. Tsalev, Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice, Vol. 2, Determination of individual elements, CRC Press, Boca Raton, Florida (USA), 1984, ISBN 0-8493-5604-0.
5. И. П. Хавезов, Д. Л. Цалев, Безпламъкови методи в атомноабсорбционния анализ, Университетско издателство „Св. Кл. Охридски“, София, 1991.

Ръководителят на катедрата и целият ѝ колектив са обединени при изработването на стратегия за развитие на научно-преподавателските ѝ кадри. Общо становище е, че всеки, който е изпълнил изискванията на Закона за научните степени и звания и Правилника на Софийския университет, трябва да получи полагащото му се научно звание. Своевременно катедрата прави предложения за повишаване на асистентите и научните сътрудници в следващо звание. За всеки, който е защитил дисертация и е получил съответната научна степен, се търси възможност за получаване и на съответстващото звание. Независимо от силното ограничение на конкурсите за доценти поради изискването за наличие на лекционен курс по основна дисциплина минимум от 45 часа, ръководството на катедрата търси възможности за хабилитация. Използва се възможността за хабилитиране като старши научни сътрудници втора степен в научна област, съответстваща на налична лаборатория със същото наименование. По този начин са хабилитирани Димитър Цалев през 1983 г. (Лаборатория по атомноабсорбционен спектрален анализ), Стефан Белчев – 1989 г. (Лаборатория по атомноемисионен спектрален анализ), Мариана Митева – 1987 година (Лаборатория по биокоординационна и биоаналитична химия), Ивелин Кулев – 1989 г. (Лаборатория по радиоаналитична химия), Румяна Джингова – 1989 година (Лаборатория по радиоаналитична химия) и Бисера Евтимова – 1988 г. (Лаборатория по фотометрия и спектрофотометрия). При наличието на лекционен курс от 45 часа за доценти са избрани Божана Желязкова през 1983 г., Васил Симеонов – 1988 г. и Соня Арпаджян-Ганева – 1988 г. Катедра „Аналитична химия“ обявява конкурс за доцент и за Михаил Арнаудов, но поради по-особени интереси на Катедрата по

органична химия, конкурсът е спрян и по-късно той е обявен за доцент в последната.

Историята на катедрата показва, че от създаването ѝ до 1991 г. са обявявани около 30 конкурса за доценти. Конкурсите за хабилитации в периода 1982–1991 г. са девет.

След защита на дисертация за присъждане на научната степен „доктор на химическите науки“, през 1990 година за професор е избран Стоян Александров.

През разглеждания период в катедрата се провеждат разнообразни научни изследвания.

Научни публикации

От таблица 1 се вижда, че максималният брой публикации 48 е през 1985 г. По-голям брой публикации е регистриран през 1992 г. – общо 57. Сериозната научноизследователска работа създава необходимата основа за защита на дисертация.

Кандидатски дисертации

1. Б. Евтимова, Влияние на катионни повърхностно активни вещества при спектрофотометричното определяне на индий(III), галий(III), торий(IV) и уран(IV) с хромазуrol S, ИОНХ-БАН, София, 1982.
2. М. Иванова, ЙонOMETрично изследване на някои редокси реакции на двойките I₂/I⁻, As(V)/As(III), Ce(IV)/Ce(III), приложени за определяне на микроконцентрации арсен и други редуктори, ИОНХ БАН, София, 1982.
3. С. Дойчинов, Изследване на замърсителите в атмосферата и на промените, настъпващи в живописни пигменти в паметници на културата с помощта на неутронно-активационни и оптични методи, ИОНХ-БАН, София, 1982.
4. М. Арнаудов, ИЧ-спектрално изследване на стеричните ефекти при образуване на водородни връзки в 2,3-заместените 3-бензоил-аминопропионови киселини и техни естери, ИОНХ-БАН, София, 1983.
5. М. Бонева, Комплекси на хидразиди на аспаргиновата и глутаминовата киселини с мед(II), кобалт(II), никел(II), паладий(II) и платина(II), ИОНХ-БАН, София, 1985.

6. Г. Гьошев, Метод и технология за обезвреждане на течни радиоактивни концентрати от ядрени енергетични реактори чрез селективна сорбция на цезий-137 и цезий-134 върху модифицирани с хексацианоферати(II) сорбенти и включване в битум, ИОНХ-БАН, София, 1987.
7. З. Анева, Нови възможности и решения в анализа на чиста платина с приложение на атомноабсорбционната спектрометрия, ИОНХ-БАН, София, 1988.
8. С. Колев, Mathematical modelling of single-line flow-injection analysis systems without chemical reaction, Technical University of Budapest (Hungary), 1988.
9. С. Белчев, Изследване и аналитични приложения на разряд на постоянен ток в променливо магнитно поле, ИОНХ-БАН, София, 1989.
10. Е. Василева, Методи за разделяне и концентриране при анализ на кобалтови и никелови соли с висока чистота, ИОНХ-БАН, София, 1990.
11. Г. Пеков, Метилово червено – адсорбат за оценка на модифицирането на диатомитови носители за газотечна хроматография, ИОНХ-БАН, София, 1991.

Дисертация за доктор на химическите науки

1. Ст. Александров, Разделяне и концентриране с използване на някои малко разтворими неорганични сулфиди, хлориди и оксиди при създаване на комбинирани и хибридни методи за анализ, ИОНХ-БАН София, 1989.

През 1985 година в специален доклад са обобщени по-важни резултати от научноизследователската работа, като е акцентирано главно върху приносите на катедрата при разработване на нови и усъвършенстване на съществуващи методи за анализ на следи от елементи. Това са атомноабсорбционни [1–8], атомноемисионно-спектрални [9–12], неутронноактивационни [13–19], спектрофотометрични [20–25], електроаналитични [26–30], хемометрични [8,9,26–33] и някои други методи.

1. Атомноабсорбционна спектрометрия

Научни изследвания в областта на атомноабсорбционната спектрометрия провеждат ст.н.с. д-р Димитър Л. Цалев, гл. ас. д-р Соня Арпаджян-Ганева, спец. химик д-р Ирина Караджова, спец. химик д-р Мария Иванова и доц. д-р Стоян Александров.

Разработени са методи за екстракционна концентриране и следващо определяне на примеси в олово, цинк, калай, кадмий с висока чистота, както и в редица соли с квалификация „чза“ и с „особена чистота“. Най-често използваните екстракционни системи са диетиламониев-диетилдитиокарбамат и амониев пиридиндитиокарбамат. Във всички случаи са оптимизирани условията на анализа по отношение на рН, време на екстракция, съотношение на обемите на фа-

Таблица 1. Научни публикации за разглеждания период

| Година | В чуждестранни списания | В български списания | Общ брой |
|--------|-------------------------|----------------------|----------|
| 1982 | 13 | 10 | 23 |
| 1983 | 12 | 4 | 16 |
| 1984 | 18 | 10 | 28 |
| 1985 | 25 | 23 | 48 |
| 1986 | 18 | 4 | 22 |
| 1987 | 30 | 5 | 35 |
| 1988 | 30 | 5 | 35 |
| 1989 | 25 | 9 | 34 |
| 1990 | 35 | 10 | 45 |
| 1991 | 28 | 11 | 39 |

зите и методите на калибриране. Изучено е влиянието на високата концентрация на соли във водната фаза върху степента на екстракция. Разработените методи позволяват определянето на 10^{-5} – 10^{-7} % микропримеси с много добра точност и възпроизводимост [3].

Най-често използваните разтворители за целите на екстракционния атомноабсорбционен анализ са метил-изобутилкетон (МИБК) и бутилацетат. Високата им цена и необходимостта от техния внос наложи изследвания върху възможността за използване на произведени у нас разтворители. Добри резултати бяха получени за произведени в Нефтохимическия комбинат в Плевен разтворител уайт-спирит, представляващ безцветна смес от алкани с 6–12 въглеродни атоми, с температура на кипене в интервала 165–200 °C.

Предложен е атомноабсорбционен метод за селективно определяне на арсен(III) и арсен(V) в почвени извлекци (ацетатни, водни и солнокисели). Намерено е, че в промишлено замърсените почви нараства съдържанието на по-токсичната форма – арсен(III). Методът се характеризира с граница на откриване 0.005–0.1 ppm. Той се основава на селективно хидридообразуване в солнокисела среда за определяне на арсен(V), а при pH=4 – за определяне на арсен(III) [5,7]. Предложена е методика за директно електротермично определяне на кадмий в почви и почвени извлекци с граница на откриване 0.015 ppm [6]. Предложено е импулсно пулверизиране на трихлорметанови и тетрачлорметанови екстракти в пламковия екстракционен атомноабсорбционен анализ. Предимствата на метода са висока чувствителност, малък разход на проба и възможност за екстракция из кисела среда. Методът е приложен за анализ на растителни проби и почвени извлекци [4].

С помощта на атомноабсорбционен анализ в катедрата и в Института по морски изследвания и океанология са определени цинк, олово, кадмий и живак с ниски концентрации в морски и езерни води (от няколко до 0.05 g/l). Оптимизирано е определянето на живак с ниски концентрации в морска вода с атомноабсорбционен фотометър MAC-50 [8].

2. Атомноемисионен спектрален анализ

В областта на атомноемисионния спектрален анализ работят н.с. д-р Стефан Белчев, доц. д-р Стоян Александров, спец. химик Р. Гечева и спец. химик д-р Ирина Караджова.

В лабораторията по емисионен спектрален анализ е разработен хоризонтален камерен електрод и е приложен разряд на постоянен ток в променливо магнитно поле. Проведените изследвания показват редица предимства на този електрод и разряд. Вследствие на осцилиращото движение на плазмения шнур камерният електрод-анод се загрява равномерно до висока температура, което позволява да се изпарява по-голямо количество проба. Чрез принудените осцилации на

дъговия стълб се постига равномерно осветление на процепа на спектралния прибор за времето на експонация, което подобрява възпроизводимостта на анализа. Хоризонталният електрод с подходящи размери позволява внасянето на по-голямо количество проба, особено на проби, заемащи по-голям обем. Електродът може да се използва за анализ на органични обекти, като опепеляването им се извършва в самия електрод. Хоризонталният електрод и разрядът на постоянен ток в променливо магнитно поле намериха подходящо аналитично приложение. Беше разработен метод за определяне на олово във въздух с граница на откриване 8×10^{-9} g/m³ [12].

Беше разработен и метод за определяне на кадмий, живак, олово, калай и бисмут в почви, с граница на откриване от 1 до 4×10^{-5} %. Предложеният метод е бърз и прост за изпълнение. Същият подход бе използван при разработването на метод за спектрално определяне на примеси в чист ниобиев пентаоксид. При определянето на олово, кадмий, бисмут, калай и живак камерният електрод е катод с време за експонация 80 s. При определянето на манган, никел, хром, кобалт, желязо и мед електродът с пробата е анод и експонацията е 100 s. Най-същественото в случая е това, че с помощта на хоризонталния камерен електрод се отстранява прещещото влияние на линията на ниобия 327.389 nm, наслагваща се върху аналитичната линия на медта 327.396 nm. Границите на откриване на разработения директен метод са между 1×10^{-5} и 2×10^{-4} % [12].

Разработен е и метод за определяне на олово в отпадъчни води, при който е намерен способ за количествено прехвърляне на сух остатък от 1–3 ml воден разтвор. Това се осъществява като изследваният разтвор се нанася върху тънък полимерен филм, разтворът се изпарява и филмът, заедно със сухия остатък, се внасят в канала на хоризонталния електрод. Чрез добавяне на въгленов прах, съдържащ 5% NaCl, се отстранява прещещото влияние на минералния състав на водите върху интензивността на линията на оловото. Границата на откриване при получаване на сух остатък от 3 ml вода е 0.02 mg/l [12].

При научните изследвания в катедрата върху възможността за определяне на ниски концентрации от различни елементи съществено внимание е обърнато на определянето на живак в такива обекти като въздух, вода, почва, биологични материали и др. Научните изследвания са главно в етапа на разделяне на живака от някои съпътстващи елементи и съответното му концентриране. Количественото определяне е извършено с помощта на атомноемисионен спектрален анализ. За целта са използвани камерни железни електроди с опростена конструкция. Те позволяват достигането на ниска граница на откриване, от порядъка на 1×10^{-7} g абсолютно количество живак, съдържащо се в пробата и концентрирано върху подходящ колектор. Ниската граница на откриване е в резултат на бавно нагрява-

не на електрода и постепенно изпаряване на живака, което осигурява наличие на живачни пари в плазмата между електродите по-продължително време – например 100 s експонация [9–11].

За концентриране на живачни пари от въздух, определен обем въздух се пропуска през разтвор, съдържащ KI и I₂. Задържаният живак след това се съутаява с PbS, който се образува след прибавяне на разтвори на Na₂S и Pb(CH₃COO)₂ при pH=1. Утайката се промива, изсушава се и се помества в камерата на железния електрод. Подготвят се стандартни проби като върху спектрално чист PbS се изпаряват подходящи обеми от стандартен разтвор на живак. Разработеният на основата на тази възможност за концентриране хибриден метод се характеризира с граница на откриване 1×10^{-7} g живак, концентриран върху 0.2–0.4 g PbS и 10% относително стандартно отклонение.

Експериментално е изследвана възможността за използване на PbS като сорбент за директно задържане на живачни пари от въздуха. Границата на откриване и стандартното отклонение са както в предходния метод. Така разработеният метод е защитен с авторско свидетелство за изобретение. Приложен е в практиката за определяне на съдържанието на живачни пари в атмосферата на конкретна работна среда.

Установената възможност за концентриране на живака върху твърд PbS позволи изследванията да продължат със създаването на методи за определяне на живак в почви, дънни утайки, проби от околната среда и др.

Особено интересни резултати са получени при изследване на сорбцията на живачни пари върху повърхността на прясно сцепен кристал от галенит. За първи път е установено съществуването на кристален живак при стайна температура на повърхността на прясно сцепения кристал от галенит. В катедрата бяха проведени изследвания за създаване на хибриден метод за определяне на съдържанието на желязо, кобалт, никел, олово, мед, манган, цинк, ванадий и хром в бариев хлорид и бариев карбонат с висока чистота. Методът се състои в разтваряне на бариевия хлорид във вода, а на бариевия карбонат – в солна киселина. При pH=8 микропримесите се съутаяват с CdS, който се получава при прибавяне на Cd(CH₃COO)₂ и Na₂S. С помощта на метода на радиоактивните индикатори и емисионния спектрален анализ е установено, че посочените микропримеси количествено се съутаяват с CdS. Границата на откриване е определена по критерия на Кайзер и възлиза на 1×10^{-6} % за мед, 4×10^{-5} % за цинк, 4×10^{-6} % за кобалт, никел, ванадий и хром и на 6×10^{-6} % за желязо, манган и олово. Относителното стандартно отклонение е между 10 и 15% за всички изброени елементи.

3. Неутронноактивационен анализ

В областта на неутронноактивационния анализ работят гл. ас. д-р Ивелин Кулев, н.с. д-р Румяна Джин-

гова, доц. д-р Ст. Александров, доц. д-р Хр. Даиев и ст. ас. Г. Георгиев.

Като се използва голямото предимство на инструменталния неутронноактивационен анализ (ИНАА) пред останалите методи за едновременно определяне на голям брой елементи, е разработен метод за определяне на 30–33 елемента в различни типове стъкла. Методът се характеризира с добра точност и добра възпроизводимост (1–15%) за различните елементи. В специализираната литература липсва метод, който да се характеризира с такива възможности и параметри, като при това се изчерпват практически възможностите за ИНАА за този вид обекти при условията на изследователските реактори ИРТ-2000. Разработеният метод е приложен за анализ на средновековни български стъкла, намерени в Плиска, Преслав, Армира (Ивайловград) и Калиакра. Те са охарактеризирани за първи път по отношение на химическия си състав. Подлагането на резултатите от анализа на кластерен анализ позволява част от анализирания образци да бъдат надеждно локализираны и по този начин по обективен път да бъде показано разнообразието в продукцията на една средновековна стъкларска работилница, както и да бъдат направени изводи за степента на развитие на стъклопроизводството в България през IX–X век [17].

С цел изследване на археологически находки е разработен инструментален неутронноактивационен метод за определяне на 32 елемента в керамични материали и глинни. С предложения метод са анализирани повече от 250 археологически находки от сграфито керамика (особен вид керамика, произвеждана през средновековието), намерени при разкопки на Царевец, В. Търново, Калиакра, Каварна, Балчик, Шумен, средновековния град Червен край Русе, всички датирани към XIII–XIV век. Посредством обработване на аналитичните данни с помощта на кластерен, дискриминационен и факторен анализ е показано еднозначно, по обективен път, наличието на местно българско производство на богато украсена, изработена в стил „сграфито“ кухненска и трапезна керамика.

Като са използвани доказаните предимства на ИНАА като ефективен метод за контрол на замърсяването на околната среда с метали, е предложен оригинален моностандартен метод за ИНАА с топлинни неутрони, позволяващ от една страна намиране на сеченията на ядрените реакции, протичащи в облъчваните мишени в определени позиции на облъчване, а от друга – надеждно определяне на голям брой елементи в различни природни обекти.

При изследвания, насочени към намиране на подходящи биологични монитори за оценка на замърсяването на околната среда, е предложен нов биологичен монитор – *Teraxacum officinale* (глухарче). Установено е, че концентрацията на редица елементи (антимон, арсен, живак, олово, цинк, мед, кадмий, селен и др.) в листата на *Teraxacum officinale* съответстват на степен-

та на локално замърсяване с тях. Изведени са математичните зависимости, на които се подчинява съдържанието на определяемите елементи в растението, като функция от източника на замърсяване. Установени са корелации в съдържанието на антимон и цинк, цинк и олово, мед и антимон в листата на растението [13,14].

4. Спектрофотометрични методи

В тази област са изследванията на доц. Донка Нова, доц. д-р Веселина Михайлова, гл. ас. д-р Бисера Евтимова и доц. д-р Божана Желязкова. При провеждането им се използват два подхода – употреба на високочувствителни органични реактиви (ПАР, 5-бром ПАДАП, 5-хлор ПАДАП, Арсеназо III и др.) и въвеждане на трети компонент в системата метален йон/багрило [20–22].

След използване на първия подход са разработени високочувствителни и селективни методи за определяне на никел, кобалт, манган, желязо, мед, кадмий, цинк, живак, стронций, барий, магнезий и алуминий в различни обекти – вода, чисти метали, сплави и др.

При прилагане на втория подход, като например внасяне на ПАВ като трети компонент, е постигнато силно увеличаване на чувствителността и контрастността на реакциите на металните йони с трифенилметановите багрила хромазурол и ериохромцианин, ПАР и флуороните. Разработени са спектрофотометрични методи за определяне на индий, галий, торий, ванадий, мед, цинк, бисмут и методите са приложени за анализ на конкретни обекти.

Освен разработване на конкретни методи са проведени системни изследвания за охарактеризиране на образуваните комплекси и съответните комплексобразователни реакции. Определени са съставите и стабилитетните константи на комплексите, установен е химизмът на реакциите, определени са екстракционните и равновесните константи.

Съвместно с колеги от Университета в гр. Бърно са изследвани фотометричните реактиви 5-бром-ПАДАП и 5-хлор-ПАДАП за определяне на следи от елементи в различни обекти, като са провеждани и съпътстващи изследвания на съответните реакции на комплексобразуване.

5. Електроаналитични методи

В областта на електроаналитичните методи изследвания извършват гл. ас. д-р Васил Симеонов, н.с. д-р Мария Иванова и н.с. д-р Малина Новкиришка. От голямото разнообразие на електроаналитични методи за определяне на следи от елементи в катедрата се прилага главно потенциометрията с помощта на йонноселективни електроди. Разработен е метод за определяне на микроколичества арсен(III) чрез потенциометрично титруване с цериев сулфат при $pH=2$ и катализатор йо-

дидни йони. Със селективен за тези йони електрод се проследяват промените в концентрацията на катализатора по време на титруването. С този метод е възможно определянето на 0.1 mg/l арсен(III) с относително стандартно отклонение 5%. Общото количество арсен може да се определи след редукция на арсен(V) до арсен(III) и следващо титруване с относително стандартно отклонение 10–12%. Изследвано е пречещото влияние на различни компоненти, като например излишък от желязо, сулфид, тиосулфат, калай, антимон и др. [29].

Разработен е и използван в практиката метод за индиректно потенциометрично определяне на ниски концентрации от сулфид в отпадъчни води от кожарската промишленост и води от градската канализация. Контролът се налага поради това, че високото съдържание на сулфидни йони във водите забавя биохимичното им очистване. Методът се основава на взаимодействието на сулфидните йони с йод, свободен от йодидни йони, при което количеството на отделените йодидни йони се измерва с помощта на йоноселективен електрод. Границата на откриване е 0.02 mg/l сулфидни йони [30].

В сътрудничество с колеги от Института по морски изследвания и океанология е разработен потенциометричен метод за определяне на ниски концентрации от флуоридни йони в морска вода. Използван е фактът, че флуоридният йонноселективен електрод е един от най-чувствителните и точни сензори за флуоридни йони. Определяните концентрации са от порядъка на $0.5\text{--}0.7 \text{ mg/l}$. С помощта на метода прецизно е очертано разпределението на флуоридни йони в различни черноморски райони. Съвместно е разработен и метод за определяне на нитратен и амонячен азот в морска вода, като потенциометрично е установена концентрация от порядъка на 0.05 и съответно 1.0 mg/l .

Съобразно новата за момента тенденция в аналитичната химия на ниските концентрации са проведени изследвания за оптимизиране на използвания инструментален метод (по отношение на апаратура и химически параметри), както и обработката на по-големи масиви от аналитични резултати с цел изолиране на отделни или група от фактори, определящи аналитичната процедура или аналитичната характеристика на даден обект. При конкретните изследвания с използване на потенциометрията с йонноселективни електроди е осъществено критично разглеждане на възможностите на сензора (електроди Орион) с оглед на анализирания обект (морска вода). Извършено е групиране на някои фактори от околната среда, влияещи върху разпределението на метали в много ниски концентрации в морската вода. Потърсена е корелация между тези фактори и фактора концентрация. Отделено е внимание на надеждното калибриране и определяне на границата на откриване при използване на съответния сензор. Извършени са изследвания за определяне на крайната точка на линейност в калибровъчната графика, както и

на границата на откриване при използване на флуориден йонноселективен електрод. Използвани са статистически методи и критерии за тези оценки.

Разработен е потенциометричен метод за определяне на ниски концентрации от хлоридни йони (5×10^{-4} – 5×10^{-5} М) в редица чисти и особено чисти реактиви като калиев сулфат, амониев флуорид, калиево-натриев тартарат, калиев карбонат, борна киселина и др. Определянето се извършва като се използва методът на многостепенната добавка и се прилага итерационно изчисляване на резултатите. Като индикаторен електрод е използван Ag/AgCl електрод.

Проведени са изследвания върху приложението на йонноселективните електроди в органични среди с цел изясняване на възможността за използването им за проследяване влиянието на разтворителя и на рН на средата върху хода на протичащите фотохимични промени. Направени са обосновани предположения относно характера на фотогенериращия електронен преход. Намерено е конкретно приложение на йонноселективните електроди при определяне на редица хидродинамични параметри в биологични реактори.

Селективен за флуоридни йони електрод е приложен при определяне на ниски концентрации от флуорид в пасти за зъби със сложен йонен състав.

Изследванията върху приложението на йонноселективните електроди се разширяват върху възможностите за определяне на ниски концентрации от аниони в промишлени обекти и проби от околната среда.

6. Изследвания в областта на координационната и биокоординационната химия

В тази област работят проф. дн Панайот Р. Бончев, доц. д-р Божана Желязкова и гл. ас. д-р Мариана Митева. Работи се интензивно върху синтез, изолиране и изследване структурата на комплекси на йони на преходни метали с някои органични лиганди. Синтезирани са редица комплексни съединения на Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(V), Mo(V), Pt(II), Pd(II) и др. Синтезират се комплекси с лиганди, представляващи теоретичен и практически интерес – биологично активни органични съединения, проявяващи противотуморно, бактерицидно и антиконвулсивно действие, органични полупроводници, екстрагенти, багрила и др. С разнообразни физични и химични методи (молекулярна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс, магнитохимични методи) се изследва детайлно структурата на новополучените съединения. Проведени са изследвания за определяне на термодинамичните характеристики на комплекси на Cu(II) с органични разтворители.

Специално внимание е отделено на получаването и охарактеризирането на комплекси на Pt(II). В катедрата, съвместно с Института по молекулярна биология на БАН, за нуждите на ТПО–Фармахим, са разработо-

ни технологии за производство на цис-дихлородиаминоплатина(II) – субстанция и лекарствена форма. Това комплексно съединение е ефикасно противотуморно средство, намерило употреба в медицинската практика – най-често използвания препарат в химиотерапията на рака. Независимо от това, обаче, синтезирането и изследването на нови платинови препарати продължава главно поради значителната нефротоксичност на цисдихлордиаминоплатината. Като особено перспективни в тази насока се очертават някои нови съединения на Pt(II) и особено на платина(III) от групата на така наречените платинови сини, които показват много по-слаби странични ефекти. Работи се по синтезирането, изследването на структурата им, условията за тяхното получаване и механизма на образуване на комплексите.

Изследват се и комплекси на метални йони с макроциклични лиганди (т.нар. коронни етери), които намират приложение в аналитичната химия и в практиката. Могат да се използват като екстрагенти в редица промишлени процеси като разтворители в течната хроматография, в междуфазовия органичен синтез, а също така като моделни съединения за изследване на редица биологично важни молекули и за стабилизиране на някои междинни кратко живущи окислителни състояния на метални йони като Ag(II), Mo(V), Mn(III), Pt(IV), Pd(IV) и др. Целта на тези изследвания е детайлното изучаване на механизма на образуване и структурата на комплексни йони с макроциклични лиганди с оглед по-широкото им внедряване в аналитичната практика.

7. Каталитични методи

Разработени са особено чувствителни методи за определяне на различни компоненти, главно метали, в чисти вещества, биологични материали и води от проф. дн Панайот Р. Бончев, доц. д-р Божана Желязкова, доц. д-р Веселина Михайлова и ст.н.с. д-р Бисера Евтимова.

Изследвания на доц. д-р Б. Желязкова в областта на каталитичните методи за анализ се състоят в изучаване на влиянието на разтворителя и на анионния състав на разтвора в каталитични и некаталитични реакции на Cu(II) с органични амини. От кинетичните и термодинамичните данни за реакциите в ацетонитрил, диметилформамид, диметилсулфоксид и техни смеси са изучени окислително-редукционните свойства на Cu(II) в неводна среда.

8. Аналитичен контрол на антибиотици

В тази област системно работят проф. дн Панайот Р. Бончев и гл. ас. д-р Мариана Митева, като вниманието е насочено към разработване на нови аналитични методи за контрол на антибиотиците, произвеждани в нашата страна [23,25]. Разработен е принципно нов

подход за анализ на полусинтетични антибиотици от групата на цефалоспорините и пеницилините, състоящ се в хидролиза в силно кисела среда. Изучен е механизъмът на хидролизата, която протича много бързо и пълно с получаване на дефинирани нискомолекулни продукти, чрез които могат бързо, удобно и просто да се определят изходните субстанции. Подходът е използван за създаване на нови методи за определяне на цефалозин, цефалексин, цефалоридин, цефалотин, амоксицилин, които са внедрени в Завод за антибиотици в гр. Разград, както и в практиката на Научноизследователски химикофармацевтичен институт (НИХФИ).

Многочислени хибридни аналитични методи за определяне на антибиотици са разработени и чрез използване на друг подход – получаване и екстракция на йонни двойки между йони на определяемия антибиотик и подходящо избрани багрила. Така са създадени методи за определяне на антибиотиците оксацилин, канамицин, тиобрамицин, апрамицин, клоксацилин, диклоксацилин и гентамицин, които са внедрени в практиката.

9. Инфрачервен спектрален анализ

В тази област работят доц. д-р Михаил Арnaudов, н.с. Любка Шишкова и химик Мария Илиева. В публикации, съвместно с колеги от Катедрата по технология на силикатите от ВХТИ-София, инфрачервената спектроскопия е използвана за доказване на основните структурни елементи, изграждащи близкия порядък в стъкла, които имат характеристични ивици в ИЧ спектъра. В някои случаи методът дава уникални резултати, което се дължи на факта, че дифракционните методи, които са най-ефективни за изследване на твърди проби, дават за стъклата усреднени стойности. Изследвани са различни системи от стъкла, включващи TeO_2 като основен стъклообразувател. За стъкла, съставени от два стъклообразувателя, са определени структурните промени, които настъпват при изменение на съотношението на компонентите. При тройни системи, включващи типични (йонни) модификатори, е охарактеризирана ролята на последните при изграждането на стъкловидната решетка. Получените резултати за изследваните моделни стъкла дават възможност да се направят съответните структурни заключения относно ролята на модифициращите оксиди при важните в практическо отношение силикатни стъкла.

10. Газова хроматография

В тази област работи ст. ас. Геомил Пеков под ръководството на проф. дн Николай Пецев от Катедрата по органична химия. Изследванията са върху носителите в газотечната хроматография, които трябва да са инертни. Получени са резултати, насочени към създаване на аналитичен метод за оценка на адсорбцион-

ната способност на слаби адсорбенти. Проведено е изпитване на метода не само за оценка на адсорбционната способност на носители в газотечната хроматография, но и за изучаване на някои характеристики на носителите – определяне на активна площ, образуване на плътен монослой от адсорбата, взаимодействие на адсорбата с повърхността на адсорбента и влияние на различни фактори върху адсорбцията.

11. Хемометрия

В областта на приложението на математически методи за оптимизация на аналитични процедури и класификация на аналитични данни работят гл. ас. д-р Васил Симеонов и н.с. д-р Стефан Белчев. Научноизследователската работа е свързана с приложението на оптимизационни методи (метод на градиента, симплексен метод) към потенциометрични, емисионно-спектрални и спектрофотометрични изследвания с цел намиране на най-подходящи условия при определянето на ниски концентрации [26–33]. Планираният експеримент, прилаган в случая, помага и за оценка на ефекти на пречене, комплексообразуване или друг вид въздействие (температура, експериментални условия и др.). Работи се също по разработване и прилагане на методи за ранжиране на фактори (случаен баланс, дробна реплика от пълен факторен експеримент, икономични планове) при хроматографски, флуориметрични и ИЧ-спектрометрични определения. Друга разработвана тема е приложението на методи за разпознаване на образци (главно кластерен анализ) при класификация на аналитични данни от екологично важни системи, като например проби от морска вода или морски организми, с цел откриване на фактори, определящи подобие или разликите в характера на изучаваните системи.

В областта на хемометрията се развива активно международно сътрудничество, главно с Института по аналитична химия на Техническият университет във Виена и Лабораторията по аналитична химия на Солунския университет.

12. Други дейности

Освен така разглежданите научни изследвания в катедрата се провежда и много друга разнообразна научно-изследователска работа. Значителни постижения има в областта на координационната химия (проф. дн П. Р. Бончев, ст.н.с. д-р М. Митева, доц. д-р Б. Желязкова, доц. д-р М. Арnaudов), в биокоординационната химия (проф. дн П. Р. Бончев, ст.н.с. д-р М. Митева, ст.н.с. д-р Б. Евтимова) като резултатите от тези изследвания са обсъдени в материали във връзка с други годишници на катедрата.

Катедрата използва много рационално силно ограничените възможности за специализация на научно-

преподавателските кадри в чужбина. За описвания период на дългосрочни специализации пребивават С. Арпаджян-Ганева – МГУ (1982 г.) и ФРГ (1985 г.), Б. Желязкова – Токайски университет (1983–1984 г.), Р. Джингова – Ядрен център в Юлих, ФРГ (1982–1983, 1990–1992 г.) и Г. Георгиев – МГУ (1985 г.).

Много трудно могат да се изброят участията в различни мероприятия – симпозиуми, конференции, семинари с устни доклади и постери.

През разглеждания период за заместник декани са избирани доц. д-р Д. Л. Цалев и доц. д-р Ст. Александров.

Литература

1. S. Arpadjan, N. Aslanova, Z. Anal. Chem., 21 (1981) 192.
2. S. Arpadjan, K. Chadjiivanov, D. Tsalev, Spectrochim. Acta, 40B (1985) 697.
3. S. Arpadjan, I. Karadjova, S. Alexandrov, D. Tsalev, Fresenius Z. Anal. Chem., 320 (1985) 581.
4. I. Petrov, D. L. Tsalev, E. Vassileva, C. R. Acad. Bulg. Sci., 34 (1981) 679.
5. D. L. Tsalev, I. Petrov, C. R. Acad. Bulg. Sci., 34 (1981) 1413.
6. L. Petrov, D. L. Tsalev, C. R. Acad. Bulg. Sci., 35 (1982) 467.
7. И. Петров, И. Лъочев, Д. Цалев, Хиг. здравеоп., 25 (1982) 212.
8. V. Simeonov, G. Andreev, Z. Anal. Chem., 314 (1983) 761.
9. V. Simeonov, I. Karadjova, S. Alexandrov, Fresenius Z. Anal. Chem., 320 (1985) 330.
10. Ст. Александров, ЖАХ, 38 (6), (1983) 54.
11. Ст. Александров, И. Караджова, Год. СУ, Хим. факултет, 76 (1982) 218.
12. St. Belchev, Fresenius Z. Anal. Chem., 305 (1981) 367.
13. I. Kuleff, R. Djingova, Water, Air, Soil Pollut., 21 (1984) 77.
14. R. Djingova, I. Kuleff, I. Penev, B. Sansoni, Sci. Total Environ., 50 (1986) 197.
15. A. Alian, R. Djingova, B. Kroner, B. Sansoni, Z. Anal. Chem., 319 (1984) 47.
16. I. Kuleff, R. Djingova, I. Penev, J. Radioanal. Nucl. Chem. 83 (1984) 39.
17. I. Kuleff, R. Djingova, G. Djingov, in Proc. 7th Conf. Modern Trends in Activation Analysis, Vol. 2, Risoe National Laboratory, Copenhagen, 1986, p. 787, ISBN 87-550-1218-3.
18. A. Astrug, V. Kuleva, I. Kuleff, Z. Kariakov, A. Tomov, R. Djingova, Trace Elem. Med., 1 (1984) 65.
19. И. Кулев, Р. Джингова, Изв. нац. ист. музей, 4 (1983) 290.
20. D. Nonova, K. Stoyanov, Anal. Chim. Acta, 138 (1982) 321.
21. D. Nonova, K. Stoyanov, Mikrochim. Acta, I (1984) 143.
22. Б. Евтимова, Докл. БАН, 36 (1983) 915.
23. P. R. Bontchev, P. Papazova, M. Confino, D. Dimova, Mikrochim. Acta., III (1984) 459.
24. B. Jeliazkova, P. Vardev, N. Yordanov, Talanta, 30 (1983) 185.
25. P. Papazova, P. Bontchev, M. Kacarova, Talanta, 30 (1983) 51.
26. V. Simeonov, A. Voulgaropoulos, M. Michail, G. Vasillikiotis, Z. Anal. Chem., 314 (1983) 414.
27. V. Simeonov, A. Voulgaropoulos, C. Apostolopoulou, G. Vasillikiotis, Z. Anal. Chem., 311 (1982) 16.
28. V. Simeonov, A. Voulgaropoulos, M. Sofonion, G. Vasillikiotis, Fresenius Z. Anal. Chem., 319 (1984) 376.
29. M. Ivanova, R. Christova, Mikrochim. Acta, II (1981) 239.
30. M. Novkirishka, G. Mihailov, R. Christova, Z. Anal. Chem., 305 (1981) 412.
31. G. Andreev, V. Simeonov, C. R. Acad. Bulg. Sci., 35 (1982) 777.
32. V. Simeonov, G. Andreev, Z. Anal. Chem., 312 (1982) 544.
33. C. Apostolopoulou, A. Voulgaropoulos, V. Simeonov, G. Vasillikiotis, Z. Anal. Chem., 309 (1981) 365.

90 years of Chair of Analytical Chemistry. Chair of Analytical Chemistry of the Faculty of Chemistry and Pharmacy at St. Kliment Ohridski University of Sofia in the period 1982–1991

S. Alexandrov

*St. Kliment Ohridski University of Sofia, Faculty of
Chemistry and Pharmacy, 1 J. Bourcher Blvd.,
1164 Sofia, Bulgaria*
Fax: +359-2-9612438, e-mail: ahsa@chem.uni-sofia.bg

On the 90th jubilee of the Chair of Analytical Chemistry (1924–2014) of the Faculty of Chemistry at St. Kliment Ohridski University of Sofia, Bulgaria, a nine-year period (1982–1991) of its activities are described by Professor Stoyan Alexandrov, DSc, who was chair by that time. Staff members and their teaching and research endeavours are depicted. Selected titles of scientific papers, textbooks, and teaching aids as well as books and monographs published during indicated period are presented.