

## Резюмета на публикациите на доц. д-р Пенка Василева Цанова

за участие в конкурс за академична длъжност „професор“,  
професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия)

Публикациите следват номерацията им в Приложение 10А  
(файл 10А.AllPublicationsList\_Pvasileva) и Приложение 10В  
(файл 10В.SelectedPublicationsList\_PVasileva) от документите за участие в конкурса

**A1 P. Vasileva, L. Djerahov, I. Karadjova.** Raffinose capped silver nanoparticles: A new localized surface plasmon resonance based sensor for selective quantification of Cr(VI) in waste waters. *Molecules* 26 (17), 2021, Article number 5428.

DOI: 10.3390/molecules26175418; **Q1**

**Abstract.** In this study, a new method for selective determination of Cr(VI) in water samples at pH 4 is presented using raffinose capped silver nanoparticles (Ag/Raff NPs) as an optical sensor. The method is based on the variation of LSPR absorption band intensity as a result of electrostatic interaction between the negatively charged Ag/Raff NPs and positive Cr(III) ions, *in-situ* produced by chemical reduction of Cr(VI) with ascorbic acid, combined with the fast kinetics of Cr(III) coordination to the –OH groups of the capping agent on the nanoparticle surface, further causing the nanoparticle aggregation. The calibration curve for Cr(VI) is linear in the range 2.5-7.5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , the limit of quantification achieved is 1.9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , and values of relative standard deviation vary from 3 to 5% for concentration level 1.9-7.5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . The interference studies performed in the presence of various metal ions show very good selectivity of Ag/Raff NPs toward Cr(VI) species. The added-found method is used to confirm the accuracy and precision of developed analytical approach.

**Резюме.** В това изследване е представен нов метод за селективно определяне на Cr(VI) във водни проби при pH 4 с използване на сребърни наночастици, обвити с рафиноза (Ag/Raff NPs), като оптичен сензор. Методът се основава на изменение на интензитета на LSPR абсорбционната ивица в резултат на електростатично взаимодействие между отрицателно заредените Ag/Raff NPs и положителните Cr(III) йони, получени *in situ* чрез химична редукция на Cr(VI) с аскорбинова киселина, комбинирано с бързата кинетика на координиране на Cr(III) към –OH групите на обвиващия агент върху повърхността на наночастиците, което причинява агрегиране на наночастиците. Калибровъчната зависимост за Cr(VI) е линейна в интервала 2,5-7,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , границата на определяне е 1,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , а стойностите на относителното стандартно отклонение варират от 3 до 5% за концентрационния интервал 1,9-7,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Изследванията за пречещо влияние, извършени в присъствието на различни метални йони, показват много добра селективност на Ag/Raff NP към Cr(VI). Методът добавено-намерено е използван за потвърждаване на точността и прецизността на разработения аналитичен подход.

**A2 B. Peychev, P. Vasileva.** Novel starch-mediated synthesis of Au/ZnO nanocrystals and their photocatalytic properties. *Heliyon* 7 (6), 2021, Article number e07402.

DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07402; **Q1**

**Abstract.** A novel solution–solid synthesis method for preparation of ZnO and Au/ZnO composite nanocrystals using starch matrix has been developed and optimized. The process is characterized by simplicity, environmental compatibility and good performance. Nanocomposite samples with different gold content have been synthesized and studied with respect to their structure, size and shape of nanocrystals, thermal behavior, surface characteristics and optical properties, as well as their photocatalytic activity. We have found that modification of nanocrystalline ZnO with gold nanocrystals strongly influences the porosity of nanocomposites - less micro- and mesopores are formed, which results in a reduced specific surface area. The synthesized ZnO and Au/ZnO nanocrystals are active photocatalysts for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB), as a model pollutant dye, in the UV region. There is a decrease in photocatalytic activity with an increase of the gold content in the nanocomposite photocatalyst. The degree of MB degradation obtained with a pure ZnO sample is comparable to that with the Au/ZnO photocatalyst with the lowest gold content 0.05 at. %. New and interesting result has been obtained relating to maximum specific (intrinsic) photocatalytic activity of 0.05 at. % Au/ZnO nanocrystals.

**Резюме.** Разработен и оптимизиран е нов двустадийен („solution-solid“) метод за синтез на нанокристали ZnO и композитни нанокристали Au/ZnO в матрица от скорбяла. Процесът се характеризира с простота, екологична съвместимост и добра производителност. Синтезирани са нанокompозитни образци с различно съдържание на злато и са изследвани тяхната структура, размер и форма на нанокристалите, термично поведение, повърхностни характеристики и оптични свойства, както и фотокаталитичната им активност. Установено е, че модификацията на нанокристалния ZnO с нанокристали от злато оказва силно влияние върху порьозността на нанокompозитите - образуват се по-малко микро- и мезопори, което води до намалена специфична повърхностна площ. Синтезираните нанокристали ZnO и Au/ZnO са активни фотокаталитизатори за фотокаталитичното разграждане в UV областта на багрилото метиленово синьо (MB) като моделен замърсител. Наблюдава се намаляване на фотокаталитичната активност с увеличаване на съдържанието на злато в нанокompозитния фотокаталитизатор. Степента на разграждане на MB, получена с чистия образец ZnO, е сравнима с тази на фотокаталитизатора Au/ZnO с най-ниското съдържание на злато 0,05 at. %. Получени са нови и интересни резултати за максимална специфична (intrinsic) фотокаталитична активност на нанокристалния образец Au/ZnO с 0,05 at. % Au.

**A3** T. Yordanova, P. Vasileva, I. Karadjova. Noble metal nanocomposites as tools for fast and reliable speciation analysis of mercury in water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2020, 9 pages (in press).

DOI: 10.1080/03067319.2020.1734193, Q3

**Abstract.** A novel non-chromatographic approach for speciation analysis of mercury was developed based on sequential application of silver and gold nanocomposites as sorbents for solid phase extraction. The nanocomposite materials consisted by AgNPs or AuNPs grafted on submicron-sized silica spheres (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AgNPs and SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AuNPs) were prepared by multistep synthesis procedures and characterised in details by different techniques - Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning

Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), electrokinetic measurements, UV-Vis spectroscopy and X-ray diffraction. Excellent separation and enrichment of Hg(II) and CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> was achieved due to the specific behaviour and affinity of Ag and Au nanoparticles (NPs) towards particular Hg chemical forms. In the first extraction step, Hg(II) was strongly retained by highly selective amalgamation on the surface of Ag nanocomposite (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AgNPs). In the second extraction step, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> remained in the supernatant solution was sorbed on the surface of Au nanocomposite (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AuNPs). Both Hg species trapped in the sorbents precipitates were quantified by electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) after direct injection in the graphite atomiser under optimal instrumental parameters (Ag and Au act as modifiers). The optimal solid phase extraction conditions were examined and defined by batch method. Recoveries achieved by the developed analytical procedure were in the range 97-102% for both Hg(II) and methylmercury with limits of detection and quantification of 0.03 and 0.1 µg L<sup>-1</sup>, respectively. The proposed analytical procedure was applied for speciation analysis of mercury in water samples.

**Резюме.** Разработен е нов нехроматографски подход за специационен анализ на живак, основан на последователно приложение на сребро- и златосъдържащи нанокompозити като сорбенти за твърдофазна екстракция. Посредством многостадийни синтезни процедури са получени нанокompозитни материали, състоящи се от AgNPs или AuNPs, имобилизирани върху повърхността на субмикронни сфери силициев диоксид (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AgNPs и SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AuNPs). Наноматериалите са детайлно охарактеризирани с различни техники – трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), сканираща електронна микроскопия (SEM), атомносилова микроскопия (AFM), електрокинетични измервания, UV-Vis спектроскопия и рентгенова дифракция. Постига се отлично разделяне и концентриране на химичните форми Hg(II) и CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> в резултат на специфичното им поведение и афинитет към наночастиците (NPs) Ag и Au. В първия екстракционен стадий, Hg(II) се задържа върху повърхността на Ag-съдържащия нанокompозит (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AgNPs) чрез високоселективно амалгамиране. Във втория екстракционен стадий, останалият в супернатанта CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> се сорбира върху повърхността на Au-съдържащия нанокompозит (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@AuNPs). И двата вида химични форми на Hg, задържани от утаените сорбенти, се определят количествено с електротермична атомно-абсорбционна спектроскопия (AAS) след директно впръскване в графитната пещ при оптимизирани инструментални параметри (Ag и Au действат като модификатори). Оптималните условия за твърдофазна екстракция са изследвани и определени чрез статичен метод. Аналитичният добив, постигнат по разработената аналитична процедура, е в диапазона 97-102% както за Hg(II), така и за метилживак, с граници на откриване и количествено определяне съответно 0,03 и 0,1 µg L<sup>-1</sup>. Предложената аналитична процедура е приложена за специационен анализ на живак във водни проби.

**A4 P. Vasileva, S. Dobrev, I. Karadjova.** Colorimetric detection of iron(III) based on sensitive and selective plasmonic response of starch-coated silver nanoparticles. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 11332, 2019, Article number 1133207, 9 pages.

DOI: 10.1117/12.2553972, **SJR (2019): 0.215**

**Abstract.** An optical sensor for sensitive and selective detection of iron(III) has been developed based on redox interaction of Fe(III) ions with starch-coated silver nanoparticles (Ag-NPs) in the presence of 0.001 mol/L HCl. Starch-coated Ag-NPs with an average diameter of 15.4 ± 3.9 nm were successfully synthesized through a simple green method using D-glucose as reducing agent and soluble starch as

protecting polymer. The synthesized silver nanoparticles showed a strong localized surface plasmon resonance (LSPR) band around 408 nm and linearly decreasing intensity of LSPR band with increasing concentration of Fe(III) in hydrochloric acid aqueous solution (pH ~3). Based on the linear relationship between LSPR intensity and concentration of Fe<sup>3+</sup> ions, the as-synthesized starch-coated silver nanoparticles could be used as a smart optical probe for sensitive and selective detection of Fe<sup>3+</sup> ions in water with a linear range from 0.7 to 7 mg/L Fe<sup>3+</sup> and detection limit of 0.1 mg/L; the relative standard deviation values varied between 2 and 6 % for the whole calibration range. Experiments performed demonstrated that the metal ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>2+</sup> do not interfere, due to the absence of oxidative activity of these ions, which guarantees the high selectivity of the proposed optical sensor toward Fe<sup>3+</sup> ions in aqueous samples. On the basis of experimental results, a detection mechanism of oxidation-reduction reaction between Ag-NPs and Fe<sup>3+</sup> ions was proposed. Moreover, the starch-coated Ag-NPs could be applied to the iron speciation in ground and tap waters.

**Резюме.** Разработен е оптичен сензор за чувствително и селективно откриване на желязо(III), основан на редокс взаимодействие на Fe(III) йони със сребърни наночастици (Ag-NPs), обвити със скорбяла, в присъствието на 0,001 mol/L HCl. Обвитите със скорбяла Ag-NPs със среден диаметър  $15,4 \pm 3,9$  nm успешно са синтезирани посредством прост „зелен“ метод, използващ D-глюкоза като редуциращ агент и разтворима скорбяла като протектиращ полимер. Синтезираните сребърни наночастици показват интензивна ивица на локализиран повърхностен плазмонен резонанс (LSPR) при около 408 nm и линейно намаляващ интензитет на LSPR ивицата с нарастване на концентрацията на Fe(III) в разтвор на солна киселина (pH ~3). Въз основа на линейната зависимост между интензитета на LSPR ивицата и концентрацията на йоните Fe<sup>3+</sup>, обвитите със скорбяла сребърни наночастици могат да бъдат използвани във вида, в който са синтезирани, като интелигентна оптична сонда за чувствително и селективно откриване на Fe<sup>3+</sup> йони във води с линеен диапазон от 0,7 до 7 mg/L Fe<sup>3+</sup> и граница на откриване 0,1 mg/L; стойностите на относителното стандартно отклонение варират между 2 и 6 % за целия калибровъчен интервал. Извършените експерименти показват, че металните йони Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> не оказват пречещо влияние, поради липса на окислителна активност на тези йони към наночастиците, което гарантира висока селективност на предложения оптичен сензор към Fe<sup>3+</sup> йони във водни проби. Въз основа на експерименталните резултати е предложен механизъм за откриване, основан на окислително-редукционна реакция между Ag-NPs и Fe<sup>3+</sup> йоните. Нещо повече, обвитите със скорбяла Ag-NPs могат да бъдат приложени за специация на желязо в подпочвени и питейни води.

**A5 P. Vasileva, I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova.** New composite sorbent for determination of soluble Cr(VI) in textiles. *Open chemistry* 17 (1), 2019, 1095-1104.

DOI: 10.1515/chem-2019-0115, Q3

**Abstract.** Micrometer-sized silica spheres coated with a layer of Cr(VI) imprinted methylimidazolium ionic liquid were synthesized and applied for fast and selective determination of leachable Cr(VI) in fabrics. The silica cores were synthesized via original seeded growth procedure. Formation of ionic liquid layer onto their surface was simultaneously combined with CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> imprinting. The sorbent characterization was accomplished by SEM/EDS, elemental microanalysis, and thermogravimetry. Excellent separation of Cr(VI) from Cr(III) was achieved at pH 3 for 10 minutes in a batch mode. A mixture of ascorbic and nitric acids was found to be the most efficient eluent. The adsorption equilibrium

data were best represented by the Langmuir isotherm model. The sorbent was applied for quantification of Cr(VI) in textile extracts in accordance with international standard ISO105-E04. The analytical procedure developed (LOD 0.015  $\mu\text{g/g}$  (measured by ETAAS), RSD 3-8% for concentration levels of Cr(VI) 0.015-0.5  $\mu\text{g/g}$ ) completely meets the requirements of the international textile regulations.

**Резюме.** Синтезирани са сфери от силициев диоксид с микронен размер, обвити със слой от Cr(VI) отпечатана йонна течност метилимидазол, които са приложени за бързо и селективно определяне на изтичащ от фабрични тъкани Cr(VI). Ядрата от силициев диоксид са синтезирани по оригинална процедура за нарастване на зародиши. Формирането на слоя йонна течност върху тяхната повърхност е комбинирано с едновременно  $\text{CrO}_4^{2-}$  отпечатване. Характеризирането на сорбента е извършено чрез SEM/EDS, елементен микроанализ и термогравиметричен анализ. Постигнато е отлично разделяне в статичен режим на Cr(VI) и Cr(III) при pH 3 за 10 минути. Установено е, че най-ефективен елуент е смес от аскорбинова и азотна киселини. Данните за адсорбционното равновесие се описват най-добре от изотермичния модел на Лангмюр. Сорбентът е приложен за количествено определяне на Cr(VI) в текстилни екстракти в съответствие с международния стандарт ISO105-E04. Разработената аналитична процедура (LOD 0,015  $\mu\text{g/g}$  (измерена с ETAAS), RSD 3-8% за концентрационния интервал 0,015-0,5  $\mu\text{g/g}$  Cr(VI)) напълно отговаря на изискванията на международните разпоредби за текстил.

**A6 P. Vasileva, T. Alexandrova, I. Karadjova.** Application of Starch-Stabilized Silver Nanoparticles as a Colorimetric Sensor for Mercury(II) in 0.005 mol/L Nitric Acid. *Journal of Chemistry* vol. 2017, 2017, Article ID 6897960, 9 pages.

DOI: 10.1155/2017/6897960, Q3

**Abstract.** A sensitive and selective  $\text{Hg}^{2+}$  optical sensor has been developed based on the redox interaction of  $\text{Hg}^{2+}$  with starch-coated silver nanoparticles (AgNPs) in the presence of 0.005 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ . The relative intensity of the localized surface plasmon absorption band of AgNPs at 406 nm is linearly dependent on the concentration of  $\text{Hg}^{2+}$  with positive slope for the concentration range 0-12.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  and negative slope for the concentration range 25-500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Experiments performed demonstrated that metal ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ ) do not interfere under the same conditions, due to the absence of oxidative activity of these ions, which guarantees the high selectivity of the proposed optical sensor towards  $\text{Hg}^{2+}$ . The limits of detection and quantification were found to be 0.9  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 2.7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively, and relative standard deviations varied in the range 9-12% for Hg content from 0.9 to 12.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 5-9 % for Hg levels from 25 to 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The method was validated by analysis of CRM Estuarine Water BCR505. A possible mechanism of interaction between AgNPs and  $\text{Hg}^{2+}$  for both concentration ranges was proposed on the basis of UV-Vis, TEM, and SAED analyses.

**Резюме.** Чувствителен и селективен оптичен сензор за  $\text{Hg}^{2+}$  е разработен въз основа на редокс взаимодействие на  $\text{Hg}^{2+}$  със сребърни наночастици (AgNPs), обвити със скорбяла, в присъствие на 0,005 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ . Относителният интензитет на локализираната повърхностно-плазмонна абсорбционна ивица на AgNPs при 406 nm е в линейна зависимост от концентрацията на  $\text{Hg}^{2+}$  с положителен наклон за концентрационния интервал 0-12,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  и отрицателен наклон за концентрационния интервал 25-500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Проведените експерименти показват, че металните йони ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,

Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, и Ni<sup>2+</sup>) нямат пречещо влияние при условията на определяне на Hg<sup>2+</sup>, поради липса на окислителна активност на тези йони към сребърните наночастици, което гарантира високата селективност на предложени оптически сензор към Hg<sup>2+</sup>. Установено е, че границите на откриване и количествено определяне са съответно 0,9 µg L<sup>-1</sup> и 2,7 µg L<sup>-1</sup>, а относителното стандартно отклонение варира в интервала 9-12 % за съдържание на Hg от 0,9 до 12,5 µg L<sup>-1</sup> и в интервала 5-9% за концентрация на Hg от 25 до 500 µg L<sup>-1</sup>. Методът е валидиран чрез анализ на сертифициран референтен материал CRM Estuarine Water BCR505. Предложен е възможен механизъм на взаимодействие между AgNPs и Hg<sup>2+</sup> за двата концентрационни интервала въз основа на данните от проведените UV-Vis, TEM и SAED анализи.

**A7** L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova. Self-standing chitosan film loaded with silver nanoparticles as a tool for selective determination of Cr(VI) by ICP-MS. *Microchemical journal* 129, 2016, 23–28.

DOI: 10.1016/j.microc.2016.06.007, Q1

**Abstract.** A fast, simple and sensitive method was developed for separation and speciation of Cr species using dispersive solid phase extraction prior determination by ICP-MS. The selective determination of toxic Cr(VI) in surface waters is achieved after separation of Cr(III) by sorption on self-standing chitosan film loaded with silver nanoparticles (CHS-AgNPs). Completely green synthetic procedure was used for the preparation of AgNPs, which includes D-(+) raffinose as a non-toxic, environmentally benign reducing and capping agent and NaOH as a base reaction catalyst. The raffinose-coated Ag NPs were blended with chitosan to form polyelectrolyte complex that was cast into stable self-standing film. The parameters affecting the extraction efficiency (pH, sorption time, sample volume) of nanocomposite film toward Cr(III) and Cr(VI) were carefully optimized. Effective separation of Cr species between solid and liquid phase is demonstrated by simply tuning the pH value of the sample solution. The analytical method developed is validated under optimized conditions - the detection limit of 0.02 µg L<sup>-1</sup> and determination limit of 0.06 µg L<sup>-1</sup> were achieved for both Cr species; the relative standard deviation varied from 3 to 5% for Cr concentrations in the sample solution over the range 0.05-5 µg L<sup>-1</sup>. The accuracy is established by analyzing certified reference materials.

**Резюме.** Разработен е бърз, прост и чувствителен метод за разделяне на химични форми на Cr и специационен анализ на Cr чрез дисперсионна твърдофазна екстракция преди определяне с ICP-MS. Селективното определяне на токсичния Cr(VI) в повърхностни води се постига след отделяне на Cr(III) чрез сорбция върху самостоятел хитозанов филм, натоварен със сребърни наночастици (CHS-AgNPs). Изцяло „зелена“ синтетична процедура е използвана за получаване на AgNPs, която включва D-(+) рафиноза като нетоксичен, екологично щадящ редуциращ и обвиващ агент, и NaOH като основен реакционен катализатор. Обвитите с рафиноза AgNPs се смесват с хитозан, за да образуват полиелектролитен комплекс, който се отлива в стабилен самостоятел филм. Оптимизирани са параметрите (рН, време на сорбция, обем на пробата), влияещи върху екстракционната ефективност на нанокompatитния филм към Cr(III) и Cr(VI). Демонстрирано е ефективно разделяне на химичните форми на Cr между твърдата и течната фази чрез просто регулиране на рН на разтвора на пробата. Разработеният аналитичен метод е валидиран при оптимизираните условия - и за двете химични форми на Cr са постигнати граница на откриване 0,02 µg L<sup>-1</sup> и граница на определяне 0,06 µg L<sup>-1</sup>; относителното стандартно

отклонение варира от 3 до 5% за концентрации на Cr в разтвора на пробата в интервала 0,05-5  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Точността на метода е установена чрез анализ на сертифицирани референтни материали.

**A8** I. Karadjova, I. Dakova, T. Yordanova, **P. Vasileva**. Nanomaterials for Elemental Speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31, 2016, 1949-1973.

DOI: 10.1039/C6JA00168H, **Q1**

**Abstract.** Various types of nanomaterials such as magnetic nanoparticles, carbon nanostructures, metal oxides, noble metal nanoparticles, and ion imprinted polymers have been incorporated in new innovative approaches for speciation analysis. Small size, high surface to volume ratio, and high chemical reactivity are the properties which make them ideal sorbents for selective separation of chemical species. Nanostructures based on different modifications of the nanoparticles and combinations between them additionally increased the nano-strategies employed for on-line or off-line determination of particular chemical species of elements. The presented review is focused on the use of nanomaterials for speciation analysis, analytical procedures developed and their application for analysis of environmental, food and biological samples. Critical view points on the current limitations and their future perspective are presented.

**Резюме.** Различни видове наноматериали като магнитни наночастици, въглеродни наноструктури, метални оксиди, наночастици на благородни метали и йонотпечатани полимери са включени в нови иновативни подходи за специационен анализ. Малкият размер, високото съотношение на повърхност към обем и високата химическа реактивност са свойствата, които ги правят идеални сорбенти за селективно разделяне на химични форми. Наноструктури, базирани на различни модификации на наночастиците и комбинации между тях, допълнително увеличават нанострагиите, използвани за онлайн или офлайн определяне на конкретни химични форми на елементите. Представеният обзор е фокусиран върху използването на наноматериали за специационен анализ, разработените аналитични процедури и тяхното приложение за анализ на проби от околната среда, хранителни и биологични проби. Представени са критични гледни точки относно настоящите ограничения и тяхната бъдеща перспектива.

**A9** L. Djerahov, **P. Vasileva**, I. Karadjova, R.M. Kurakalva, Keshav Krishna Aradhi. Chitosan film loaded with silver nanoparticles – sorbent for solid phase extraction of Al(III), Cd(II), Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). *Carbohydrate Polymers* 147, 2016, 45–52.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.03.080, **Q1**

**Abstract.** The present study describes the ecofriendly method for the preparation of chitosan film loaded with silver nanoparticles (CS-AgNPs) and application of this film as efficient sorbent for separation and enrichment of Al(III), Cd(II), Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). The stable CS-AgNPs colloid was prepared by dispersing the AgNPs sol in chitosan solution at appropriate ratio and further used to obtain a cast film with very good stability under storage and good mechanical strength for easy handling in aqueous medium. The incorporation of AgNPs in the structure of CS film and interaction between the polymer matrix and nanoparticles were confirmed by UV-vis and FTIR spectroscopy. The homogeneously embedded AgNPs (average diameter 29 nm, TEM analysis) were clearly observed

throughout the film by SEM. The CS-AgNPs nanocomposite film shows high sorption activity toward trace metals under optimized chemical conditions. The results suggest that the CS-AgNPs nanocomposite film can be feasibly used as a novel sorbent material for solid-phase extraction of metal pollutants from surface waters.

**Резюме.** Настоящото изследване описва екологично благоприятен метод за получаване на хитозанов филм, натоварен със сребърни частици (CS-AgNPs), и приложението на този филм като ефективен сорбент за разделяне и обогатяване на Al(III), Cd(II), Cu(II), Co( II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II). Стабилният колоиден разтвор CS-AgNPs е получен чрез диспергиране на AgNPs в разтвор на хитозан при подходящо съотношение и по-нататък е използван за получаване на отлят филм с много добра стабилност при съхранение и добра механична здравина за лесно боравене във водна среда. Включването на AgNPs в структурата на CS филма и взаимодействието между полимерната матрица и наночастиците са потвърдени с UV-vis и FTIR спектроскопия. Хомогенно вградени във филма AgNPs (среден диаметър 29 nm, ТЕМ анализ) ясно се наблюдават от SEM микрографиите. Нанокмпозитният филм CS-AgNPs показва висока сорбционна активност към следи от метали при оптимизирани химични условия. Резултатите внушават, че нанокмпозитният CS-AgNPs филм може да бъде използван в практиката като нов сорбентен материал за твърдофазна екстракция на метални замърсители от повърхностни води.

- A10 P. Vasileva.** Synthesis and characterization of ZnO nanocrystals in starch matrix. *International Scientific Journal "Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations"* 2 (4), 2016, 26-29.  
(*Scientific Proceedings II International Scientific Conference "Material Science. Nonequilibrium Phase Transformations"* 2016, 33-36.)

#### Цитирана (като вторичен документ) в Scopus

**Abstract.** Gel matrix of the natural polymer starch has been employed as template for the preparation of ZnO nanocrystals via solution-solid technique. The template offers selective binding sites for Zn(II) under aqueous conditions. Controlled solvent-exchange, further isolation of solid product by microfiltration and drying, and subsequent removal of the template backbone enable the synthesis of spatially separated ZnO nanocrystals. The crystalline character and near narrow particle size distribution pattern have been confirmed through powder XRD measurements and TEM with SAED observation. The morphology, surface and optical properties of ZnO sample were characterized by SEM observation, BET-surface area, UV-Vis and PL spectra. The UV photocatalytic activity of ZnO nanocrystals was studied by analyzing the degradation of methylene blue in aqueous solution. The nanosized ZnO sample showed greater photocatalytic activity than commercial TiO<sub>2</sub> (P25) photocatalysts. The size and shape factor seems to be of great importance in the observed photocatalytic performance.

**Резюме.** Гелна матрица от природния полимер скорбяла е използвана като темплейт за получаване на нанокристали ZnO чрез двустадиен „solution-solid“ метод. Темплейтът предлага места за селективно свързване на Zn(II) във воден разтвор. Контролирана смяна на разтворителя, по-нататъшно изолиране на твърдия продукт чрез микрофилтруване и сушене, и следващо отстраняване на темплейта осигуряват получаване на пространствено разделени нанокристали ZnO. Кристалният характер и тясното разпределение на наночастиците по размер е потвърдено чрез прахова рентгенова дифракция и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) с



електронна дифракция от избрана площ (SAED). Морфологията, повърхностните и оптични свойства на образеца ZnO са характеризирани със SEM наблюдение, измерване на специфичната повърхностна площ по метода BET, UV-Vis и PL спектри. Фотокаталитичната активност на нанокристалите ZnO е изследвана чрез анализиране на разграждането на метиленово синьо във воден разтвор под действие на UV светлина. Наноразмерният образец ZnO показва по-висока фотокаталитична активност от търговския фотокатализатор TiO<sub>2</sub> (P25). Размерът и формата на нанокристалите са факторите от съществено значение за наблюдаваната фотокаталитична ефективност.

- A11** L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova, I. Dakova, R.M. Kurakalva. Silver nanoparticles embedded in biocompatible polymers: extraction efficiency toward metals. *Bulgarian Chemical Communications* 47 (1), 2015, 303–310.

**Q4**

**Abstract.** The nanocomposite films of chitosan (CS) or polyvinyl alcohol (PVA) loaded down with pre-synthesized silver nanoparticles (AgNPs) were prepared by green chemical approach and studied as an efficient sorbents for solid phase extraction of various chemical elements. Film synthesis is simple and consists of two steps: preparation of AgNPs dispersion and solutions of biocompatible polymers, mixing under stirring of these solutions and final drying at controlled temperature. Nanocomposite films with very good chemical and mechanical properties were obtained; films are stable for at least 3 months and could be used in any time without further treatment. The optical properties, structure and morphology of AgNPs and nanocomposite films were characterized by UV-Vis, TEM and SEM. The extraction efficiency of nanocomposite films prepared toward the most of frequently determined chemical elements was studied. Results obtained showed that under optimal chemical parameters nanocomposite films CS-AgNPs ensured quantitative separation and concentration of Al, Cd, Ni and Pb. Solid phase extraction procedures were developed for the determination of priority pollutants Cd, Pb and Ni in surface waters and Al, Cd and Pb in hemodialysis solutions. Determination limits achieved satisfied accepted permissible limits which makes proposed analytical procedures and new nanocomposite sorbent suitable for routine laboratory practice.

**Резюме.** Нанокмпозитни филми от хитозан (CS) или поливинилол алкохол (PVA), натоварени с предварително синтезирани сребърни наночастици (AgNPs), са получени чрез „зелен“ химичен подход и са изследвани като ефективни сорбенти за твърдфазна екстракция на различни химични елементи. Синтезът на филма се отличава с простота и се състои от два стадия: получаване на дисперсия на AgNPs и приготвяне на разтвор на биосъвместим полимер, смесване при разбъркване на тези разтвори и изпаряване на разтворителя при контролирана температура. Получени са нанокмпозитни филми с много добри химични и механични свойства; филмите са стабилни при съхранение в продължение на най-малко 3 месеца и могат да се използват по всяко време без допълнително третиране. Оптичните свойства, структурата и морфологията на AgNPs и на нанокмпозитните филми са характеризирани с UV-Vis спектроскопия, TEM и SEM наблюдения. Изследвана е екстракционната ефективност на получените нанокмпозитни филми към най-често определяните химични елементи. Получените резултати показват, че нанокмпозитните филми CS-AgNPs осигуряват количествено разделяне и концентриране на Al, Cd, Ni и Pb при оптимални химични параметри. Разработени са процедури за твърдофазна екстракция и определяне на Cd, Pb и Ni като приоритетни замърсители в повърхностни води и на Al, Cd и Pb в хемодиализни разтвори. Постигнатите граници на количествено определяне

удовлетворяват приетите допустими граници, което прави предложените аналитични процедури и новия нанокomпозитен сорбент подходящи за рутинна лабораторна практика.

- A12** T. Yordanova, P. Vasileva, I. Karadjova, D. Nihtianova. Submicron silica spheres decorated with silver nanoparticles as a new effective sorbent for inorganic mercury in surface waters. *Analyst* 139 (6), 2014, 1532-1540.

DOI: 10.1039/C3AN01279D, Q1

**Abstract.** An analytical method using silica supported silver nanoparticles as a novel sorbent for the enrichment and determination of inorganic mercury (iHg) in surface water samples has been developed. Silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized by a completely green procedure and were deposited onto the amine-functionalized surface of silica submicrospheres ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ). The prepared nanocomposite material ( $\text{SiO}_2/\text{AgNPs}$ ) was characterized by transmission electron microscopy, UV-vis spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy. The sorption and desorption characteristics of the nanosorbent  $\text{SiO}_2/\text{AgNPs}$  toward Hg species were investigated by a batch method. An excellent separation of iHg and methylHg was achieved in 20 minutes at pH 2. The high selectivity of the  $\text{SiO}_2/\text{AgNPs}$  toward iHg was explained by Hg(II) reduction and subsequent silver-mercury amalgam formation. The analytical procedure for the enrichment and determination of inorganic mercury in surface waters was developed based on solid phase extraction and ICP-MS measurements. The total Hg content was determined after water sample mineralization. The recoveries reached for iHg in different surface waters e.g. river and Black sea water samples varied from 96-101 %. The limits of quantification are  $0.002 \text{ mg L}^{-1}$  and  $0.004 \text{ mg L}^{-1}$  for iHg and total Hg, respectively; the relative standard deviations varied in the ranges of 5-9 % and 6-11 % for iHg and total Hg, respectively, for Hg content from  $0.005$  to  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ . The accuracy of the procedure developed for total Hg determination was confirmed by a comparative analysis of surface river (ICP-MS) and sea (CV AFS) waters.

**Резюме.** Разработен е аналитичен метод, използващ сребърни наночастици, отложени на повърхността на силициев диоксид, като нов сорбент за обогатяване и определяне на неорганичен живак (iHg) в проби от повърхностни води. Сребърните наночастици (AgNPs) са синтезирани чрез изцяло „зелена“ процедура и са отложени върху амин-функционализирана повърхност на субмикронни сфери силициев диоксид ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ). Полученият нанокomпозитен материал ( $\text{SiO}_2/\text{AgNPs}$ ) е характеризирани с трансмисионна електронна микроскопия, UV-vis спектроскопия, рентгенова дифракция и атомно-силова микроскопия. Сорбционните и десорбционни характеристики на наносорбента  $\text{SiO}_2/\text{AgNPs}$  към химични форми на Hg са изследвани със статичен метод. Отлично разделяне на iHg и methylHg се постига за 20 минути при pH 2. Високата селективност на  $\text{SiO}_2/\text{AgNPs}$  към iHg е обяснена с редукция на Hg(II) и следващо образуване на сребърно-живачна амалгама. Разработена е аналитична процедура за обогатяване и определяне на неорганичен живак в повърхностни води, базирана на твърдофазна екстракция и ICP-MS измервания. Общото съдържание на Hg се определя след минерализация на водната проба. Аналитичните добиви, постигнати за iHg в различни повърхностни води, напр. в проби от речна и черноморска вода, варират в интервала 96-101 %. Границите на количествено определяне за iHg и общ Hg са съответно  $0,002 \text{ mg L}^{-1}$  и  $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ ; относителните стандартни отклонения варират в диапазона 5-9 % и 6-11 % съответно за iHg и общ Hg за концентрационния интервал от  $0,005$  до  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . Точността на разработената процедура за определяне на общ Hg е потвърдена чрез сравнителен анализ на повърхностни речни (ICP-MS) и морска (CV AFS) води.

- A13** B. Ilieva, Y. Ivanova, **P. Vasileva**, H. Gagov, I. Sazdova. Influence of silver nanoparticles with different surface coating on the excised frog heart. *Bulgarian Journal of Agricultural Science* 20 (Supplement 1), 2014, 3–8.

**Q3**

**Abstract.** The surface coating of silver nanoparticles is crucial to the nanoparticle properties as size and shape, stability, solubility and targeting, which are responsible to their biological effects. In order to study the influence of differently coated silver nanoparticles (AgNPs) on *in vitro* heart preparations of *Rana ridibunda* frog, we synthesized two types of AgNPs – nanoparticles coated with the polysaccharide starch (AgNPs/Starch,  $D_{\text{mean}} = 15$  nm) and nanoparticles coated with the trisaccharide raffinose (AgNPs/Raff,  $D_{\text{mean}} = 25$  nm). The aqueous dispersions of both types of AgNPs were introduced in concentrations of 1, 3, 10, 30, 50 and 100  $\mu\text{g/mL}$  by a cannula into the frog heart ventricle. The effects of AgNPs were estimated by using of as-synthesized nanoparticle dispersions and aqueous dispersions of nanoparticles purified by ultracentrifugation. Separate measurements of heart contractions were performed with the addition of supernatants obtained by ultracentrifugation of as-synthesized AgNPs samples to estimate the biological effects of the stabilizing agents. The nanoparticles were administrated alone or together with prazosin or propranolol, the widely used blockers of  $\alpha$ 1- and  $\beta$ -adrenoreceptors, respectively. The data obtained showed that as-synthesized AgNPs/Raff significantly increased the force of contraction of isolated frog hearts but was not affected by purified AgNPs with the same coating. Both as-synthesized and purified AgNPs/Starch did not influence the force of heart contraction. The positive inotropic effect of non-purified raffinose-coated AgNPs was partially abolished by 3  $\mu\text{mol/L}$  prazosin and 30  $\mu\text{mol/L}$  propranolol. It can be concluded that starch as a polysaccharide covers more tightly the metal core of silver nanoparticles and made AgNPs/Starch less reactive than the AgNPs/Raff. The results show that the purified AgNPs/Raff was less potent to affect the cardiac activity because of their higher ability to aggregate in the medium studied.

**Резюме.** Повърхностното покритие на сребърни наночастици е от решаващо значение за техните свойства като размер и форма, стабилност, разтворимост и целенасочване, които са отговорни за биологичните им ефекти. За да проучим влиянието на сребърни наночастици (AgNPs) с различна повърхностна обвивка върху *in vitro* сърдечни препарати на жаба *Rana ridibunda*, ние синтезирахме два вида AgNPs - наночастици, обвити с полизахарида скорбяла (AgNPs/Starch,  $D_{\text{mean}} = 15$  nm), и наночастици, обвити с тризахарида рафиноза (AgNPs/Raff,  $D_{\text{mean}} = 25$  nm). Водни дисперсии на двата типа AgNPs с концентрации 1, 3, 10, 30, 50 и 100  $\mu\text{g/mL}$  са внесени в камерата на сърце от жаба посредством канюла. Ефектите на AgNPs са изследвани с използване на водни дисперсии на наночастиците във вида, в който са синтезирани, и с водни дисперсии на пречистени чрез ултрацентрифугиране наночастици. За да се оценят биологичните ефекти на стабилизиращите агенти, са направени отделни измервания на сърдечните съкращения с използване на супернатантите, получени при ултрацентрифугиране на синтезираните образци AgNPs. Наночастиците са изследвани самостоятелно или съвместно с широко използвани блокери на  $\alpha$ 1- и  $\beta$ -адренорецептори, съответно празозин или пропранолол. Получените данни показват, че наночастиците AgNPs/Raff в дисперсията, в която са синтезирани, значително увеличават силата на съкращенията на изолирани сърца от жаба, докато последните не се повлияват от пречистени AgNPs със същото покритие. Наночастиците AgNP/Starch не влияят върху силата на сърдечните съкращения, както в дисперсията, в която са синтезирани, така и след пречистване. Положителният инотропен ефект на непречистените AgNPs/Raff е

елиминиран частично от 3  $\mu\text{mol/L}$  празозин и 30  $\mu\text{mol/L}$  пропранолол. Може да се заключи, че полизахаридът скорбяла обвива по-плътното металното ядро на сребърните наночастици и прави AgNP/Starch по-малко реактивни от AgNPs/Raff. Резултатите показват, че пречистените наночастици AgNPs/Raff имат по-слаб потенциал да повлияят на сърдечната активност, поради по-високата им склонност да агрегират в изследваната среда.

- A14** M. Chichova, M. Shkodrova, P. Vasileva, K. Kirilova, D. Doncheva-Stoimenova. Influence of silver nanoparticles on the activity of rat liver mitochondrial ATPase. *Journal of Nanoparticle Research* 16 (2), 2014, Article number 2243, 14 pages.

DOI: 10.1007/s11051-014-2243-3, Q2

**Abstract.** Mitochondria are one of the most sensitive targets for the toxicity of silver nanoparticles (AgNPs). Limited studies have demonstrated nanoparticle-induced impairment of mitochondrial oxidative phosphorylation. Reduced adenosine triphosphate (ATP) production can be due to inhibition of the respiratory chain and/or to direct effects of AgNPs on the activity of mitochondrial ATP synthase/ATPase. In this regard, we synthesized and evaluated the *in vitro* effects of two types of AgNPs with various environmental friendly coatings - polysaccharide starch (AgNPs/Starch,  $D_{av} = 15.4 \pm 3.9$  nm) and trisaccharide raffinose (AgNPs/Raff,  $D_{av} = 24.8 \pm 6.8$  nm), with an emphasis on their potential action on rat liver mitochondrial ATPase. Both types of AgNPs showed decoupling effect on intact mitochondria. Unlike AgNPs/Raff, AgNPs/Starch reduced 2,4-dinitrophenol-stimulated ATPase activity of intact mitochondria, which suggests that they are able to penetrate the inner mitochondrial membrane. Both types of AgNPs inhibited ATPase activity of freeze/thawed mitochondria and submitochondrial particles as the effects of AgNPs/Starch were more pronounced. UV-Visible absorption measurements showed changes in the absorption spectrum of AgNPs/Raff added to the reaction medium. This suggests nanoparticle aggregation and thus a possible reduction in their reactivity. The distinction in the effects of the two types AgNPs studied may be due to their different sizes and/or to the stabilizing agents used for their synthesis, which determine AgNPs colloidal stability in the assay media. This study suggests the need for further research into the importance of surface modifications of AgNPs for their interaction with cellular components. Our findings could contribute to the elucidation of the mechanisms underlying AgNPs toxicity.

**Резюме.** Митохондриите са един от най-чувствителните прицелни органи за токсичността на сребърните наночастици (AgNPs). Ограничени изследвания показват негативно въздействие на наночастиците върху окислителното фосфорилиране в митохондриите. Намаленият синтез на аденозин трифосфат (АТФ) може да се дължи на инхибиране на дихателната верига и/или на директни ефекти на AgNPs върху активността на митохондриалната АТФ синтаза/АТФаза. Поради тази причина, ние синтезирахме и изследвахме *in vitro* ефектите на два типа AgNPs с различни благоприятни за околната среда покрития - полизахарид скорбяла (AgNPs/Starch,  $D_{av} = 15,4 \pm 3,9$  nm) и тризахарид рафиноза (AgNPs/Raff,  $D_{av} = 24,8 \pm 6,8$  nm), с акцент върху тяхното потенциално действие върху митохондриалната АТФаза от черен дроб на плъх. Двата типа AgNPs показват разпрягащ ефект върху интактни митохондрии. За разлика от AgNPs/Raff, наночастиците AgNPs/Starch редуцират 2,4-динитрофенол-стимулирана АТФазна активност в интактни митохондрии, което предполага, че те са способни да преминават вътрешната митохондриална мембрана. И двата типа AgNPs инхибират АТФазната активност на

разпрегнати чрез замразяване/размразяване митохондрии и субмитохондриални частици, с по-изразен ефект на наночастиците AgNPs/Starch. UV-Vis абсорбционни измервания показват промени в абсорбционния спектър на добавени към реакционната среда наночастиците AgNPs/Raff. Тези промени предполагат агрегиране на наночастиците и оттам намаление на тяхната реактивност. Разликата в ефектите на двата типа изследвани AgNPs може да се дължи на различния им размер и/или на различните стабилизиращи агенти, използвани за синтеза им, които определят колоидната стабилност на AgNPs в изследваната среда. Настоящото проучване подсказва нуждата от по-нататъшни изследвания на значението на повърхностните модификации на AgNP за тяхното взаимодействие с клетъчни компоненти. Нашите резултати могат да допринесат за изясняване на механизмите на токсичност на AgNPs.

- A15** I. Karadjova, P. Vasileva, T. Yordanova, M. Karadjov. Silver/Gold nanoparticles grafted on silica submicrospheres - promising sorbents for mercury speciation in surface waters. *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science* 2013, 439-453. (Digital Proceeding Of THE ICOEST'2013 - Cappadocia, C.Ozdemir, S. Şahinkaya, E. Kalipcı, M.K. Oden (Eds), Nevsehir, Turkey, June 18 – 21, 2013.)

#### Цитирана (като вторичен документ) в Scopus

**Abstract.** Two types of core-shell nanocomposite particles were prepared by colloid mixing method. The silica core spheres were synthesized using Stober method and subsequently were functionalized with terminal amine groups. The shell is comprised of discrete starch-stabilized gold or silver nanoparticles. Various experimental techniques (SEM, TEM, AFM,  $\zeta$ -potential measurement, UV-Vis spectroscopy) were used to characterize the morphology, surface properties, colloidal stability and optical properties of noble metal nanoparticles, SiO<sub>2</sub> spheres, SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>/AuNPs and SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>/AgNPs nanocomposite particles. The extraction efficiency and selectivity of the core-shell sorbents toward Hg species were studied by batch procedure. Several parameters such as acidity of the sorption media, amount of sorbent, time of sorption, type and concentration of the eluent were optimized in order to define chemical conditions for selective separation and enrichment of both iHg and methylHg. Analytical procedure for speciation and determination of Hg in surface waters was developed and verified for laboratory practice.

**Резюме.** Два вида нанокompatитни частици от типа ядро-обвивка са получени по метода на колоидно смесване. Ядрата от сферичен силициев диоксид са синтезирани по метода на Stöber и след това са функционализирани с терминални амино-групи. Обвивката се състои от дискретни, стабилизирани със скорбяла, златни или сребърни наночастици. За охарактеризиране на морфологията, повърхностните свойства, колоидната стабилност и оптичните свойства на наночастиците от благородни метали, сферите SiO<sub>2</sub> и нанокompatитните частици SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>/AuNPs и SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>/AgNPs са използвани различни експериментални техники (SEM, TEM, AFM, измерване на  $\zeta$ -потенциал, UV-Vis спектроскопия). Екстракционната ефективност и селективността на сорбентите от типа ядро-обвивка към химичните форми на Hg са изследвани чрез статична процедура. За да се определят химичните условия за селективно разделяне и обогатяване, както на iHg, така и на methylHg, са оптимизирани различни параметри като киселинност на средата за сорбция, количество сорбент, време на сорбция, вид и концентрация на елуента. Аналитична

процедура за специация и определяне на Hg в повърхностни води е разработена и валидирана за лабораторната практика.

- A16** Y. Uzunova, L. Lukanov, **P. Vasileva**, I. Filipov. Spectroscopic, chromatographic and morphological study of photopolymerized dental composites. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 7 (4), 2012, 1825-1832.

**Q2**

**Abstract.** The goal of the present study was to characterize the morphology, determine the degree of conversion of light polymerized resin-based dental composites and to quantify the leachable portion of unreacted monomers in water solution. Two microhybrid composites - Charisma (Heraeus Kulzer, Germany) and Filtek Z 250 (3M, USA), colour A2, one microfilled composite - Durafil VS and one condensable composite - Solitaire2 (Heraeus Kulzer, Germany)) were polymerized with LED light curing unit. The surface morphology of the composite films and their cross-sections were determined using scanning electron microscopy (SEM). The degree of polymerization was evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The leaching of unpolymerized monomers from photo curable composites was measured by High-performance liquid chromatography (HPLC). It was found that the degree of polymerization was highest for Filtek Z 250 (58%) and lowest for Durafil VS (42%). HPLC results showed elution of basic monomers of their organic matrix. These results are consistent with the SEM observation. A relatively smooth surface and homogeneous cross-section structure with irregular shaped zirconia-silica particles was observed in the microhybride and packable composites, while the microfilled composite Durafil VS is characterized by significant roughness probably due to the large aggregates made of silica microfillers embedded in a prepolymerized organic matrix.

**Резюме.** Целта на настоящото изследване е да се характеризира морфологията, да се определи степента на полимеризация на фотополимеризиращи стоматологични композити и да се определи количествено частта нереагирани мономери, отделена във воден разтвор. Два микрохбридни композита - Charisma (Heraeus Kulzer, Германия) и Filtek Z 250 (3M, САЩ), цвят А2, един микронапълнен композит - Durafil VS и един кондензируем композит - Solitaire2 (Heraeus Kulzer, Германия)) са полимеризирани със светодиодно (LED) фотополимеризиращо устройство. Повърхностната морфология на композитните филми и техните напречни сечения са установени със сканираща електронна микроскопия (SEM). Степента на полимеризация е оценена с инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR). Отделянето на неполимеризирани мономери от фотополимеризираните композити е измерено с високоефективна течна хроматография (HPLC). Установено е, че степента на полимеризация е най-висока за Filtek Z 250 (58%) и най-ниска за Durafil VS (42%). Резултатите от HPLC показват елуиране на мономери от органичната матрица. Тези резултати са в съответствие със SEM наблюдението. Относително гладка повърхност и хомогенна структура на напречното сечение с неправилни по форма частици от циркониев и силициев диоксид са наблюдавани в микрохбридния и кондензируемия композити, докато микронапълненият композит Durafil VS се характеризира със значителна повърхностна грапавост, вероятно дължаща се на големи агрегати на микропълнителя силициев диоксид, вградени в преполимеризирана органична матрица.

- B34 P. Vasileva\***, L. Djerahov, I. Karadjova. Smart system based on raffinose-coated silver nanoparticles as selective and sensitive optical probe/sorbent for chromium speciation in water samples. *9th ECCOMAS Thematic Conference on Smart Structures and Materials, SMART 2019*, ISBN 978-849491946-6, Benjeddou A., Mechbal N., Deu J.-F. (Eds), International Center for Numerical Methods in Engineering, 2019, 1783–1794.

Реферирана в SCOPUS

Глава от книга

**Abstract.** In this study, raffinose-coated silver nanoparticles (Ag@Raff NPs) with narrow size distribution were synthesized by green ultrasound-assisted reduction method employing raffinose as both reducing and protecting reagent in alkaline reaction medium. UV-visible absorption spectrum of the light yellow aqueous nanoparticle dispersion showed surface plasmon resonance band at  $\lambda_{\max}$  of 411 nm. The electrostatic surface potential of Ag@Raff NPs was  $-47.2 \pm 1.1$  mV at pH 6.8. The polycrystalline solid product mainly consisted of quasi-spherical silver nanoparticles of mean diameter  $27.2 \pm 6.7$  nm. Some polyhedral nanoparticles were also observed in the TEM micrographs. XRD analysis showed broad diffraction peaks with  $2\theta$  of  $38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$ ,  $64.6^\circ$  and  $77.4^\circ$  corresponding to the (111), (200), (220) and (311) planes, respectively, of the face-centered cubic (fcc) silver. The analytical method developed for Cr(III) and Cr(VI) determination consists of two steps: (i) Addition of Ag@Raff NPs dispersion to water sample, containing Cr(III) and Cr(VI). Cr(III) is selectively sorbed on the nanoparticle surface under optimized chemical conditions and determined by using ETAAS; (ii) Addition of Ag@Raff NPs dispersion to parallel water sample, containing Cr(III) and Cr(VI); Cr(VI) was *in-situ* reduced by ascorbic acid to Cr(III) and determined through the sensitive and selective optical response of Ag@Raff NPs at optimized ratios between the components and optimal contact time. The proposed method was successfully applied for chromium speciation in surface water samples.

**Резюме.** В това изследване са синтезирани обвити с рафиноза сребърни наночастици (Ag@Raff NPs) с тясно разпределение по размери посредством „зелен“, подпомогнат от ултразвук, редукиционен метод, използващ рафиноза едновременно като стабилизиращ и редуциращ агент в алкална реакционна среда. UV-Vis абсорбционният спектър на светложълтата водна дисперсия на наночастиците показва повърхностно-плазмонна резонансна ивица при  $\lambda_{\max} = 411$  nm. Електростатичният повърхностен потенциал на Ag@Raff NPs е  $-47,2 \pm 1,1$  mV при pH 6,8. Поликристалният твърд продукт се състои главно от квазисферични сребърни наночастици със среден диаметър  $27,2 \pm 6,7$  nm. Наночастици с форма на многостени също се наблюдават на TEM микрографиите. XRD анализът показва широки дифракционни пикове при отражателни ъгли ( $2\theta$ )  $38,2^\circ$ ,  $44,4^\circ$ ,  $64,6^\circ$  и  $77,4^\circ$ , съответстващи на равнините (111), (200), (220) и (311) на стенноцентрирана кубична решетка (fcc) на метално сребро. Разработеният аналитичен метод за определяне на Cr(III) и Cr(VI) се състои от два стадия: (i) Дисперсия на Ag@Raff NPs се добавя към водната проба, съдържаща Cr(III) и Cr(VI); Cr(III) селективно се сорбира върху повърхността на наночастиците при оптимизирани химични условия и се определя посредством ETAAS; (ii) Дисперсия на Ag@Raff NPs се добавя към паралелна водна проба, съдържаща Cr(III) и Cr(VI); Cr(VI) се редуцира *in-situ* с аскорбинова киселина до Cr(III) и се определя посредством чувствителния и селективен оптичен отклик на Ag@Raff NPs при оптимизирано съотношение между компонентите в сместа и оптимално време за контакт. Предложеният метод е успешно приложен за специационен анализ на хром в проби от повърхностни води.

- B35** I. Karadjova\*, T. Yordanova, I. Dakova, **P. Vasileva**. Smart Materials in Speciation Analysis. *Handbook of Smart Materials in Analytical Chemistry*, ISBN: 9781119422587, Miguel de la Guardia, Francesc A. Esteve-Turrillas (Eds), Wiley, 2019, 757-793.

DOI: 10.1002/9781119422587.ch24

**Глава от книга**

**Абстракт.** The chapter presents the application of smart nanomaterials and smart composite systems based on nanomaterials for speciation analysis. High chemical activity, specific functionality, versatility, and selectivity are only a few of the beneficial features of smart nanomaterials providing high efficiency of analytical procedures for the separation and determination of individual species of chemical elements. Various approaches for the synthesis of nanomaterials and composites along with characterization of their properties and new functionalities that ensure new possibilities for selective or group separation and enrichment of particular species of chemical elements are presented and thoroughly discussed. The achievements in this field have been summarized for the past 10-15 years focused mainly on the real advantages and the original ideas for the synthesis and application of smart materials in the analytical schemes. The properties of the nanomaterials and mechanism of action that provide the possibilities for speciation analysis are emphasized. Smart nanomaterials for colorimetric/fluorescence sensing of element species and capabilities for fast screening analysis at environmentally relevant concentration levels are critically discussed.

**Резюме.** Главата представя приложението на интелигентни наноматериали и интелигентни композитни системи, базирани на наноматериали, за специационен анализ. Високата химическа активност, специфичната функционалност, гъвкавостта и селективността са само някои от полезните характеристики на интелигентните наноматериали, осигуряващи висока ефективност на аналитичните процедури за разделяне и определяне на индивидуални химични форми на химичните елементи. Представени са и обстойно са дискутирани различни подходи за синтеза на наноматериали и композити, заедно с охарактеризиране на техните свойства и нови функционалности, които осигуряват нови възможности за селективно или групово разделяне и обогатяване на конкретни химични форми на химичните елементи. Обобщени са постиженията в тази област за последните 10-15 години, фокусирани основно върху реалните предимства и оригиналните идеи за синтез и приложение на интелигентни материали в аналитичните схеми. Подчертани са свойствата на наноматериалите и механизма на действие, които предоставят възможностите за специационен анализ. Критично са дискутирани интелигентните наноматериали за колориметрично/флуоресцентно сензорно определяне на химични форми на елементите и възможностите за бърз скринингов анализ при концентрационни нива, които са от значение за околната среда.

- B36** I. Ivanova, **P. Vasileva**. Nanoparticles and Nanostructures as Antibacterial Agents. *Nanotechnology for Animal Health and Production*, ISBN: 9789351243182, Sudhi Ranjan Garg (Ed), Astral International, New Delhi, India, 2014, 135-156.

**Глава от книга**

(Няма абстракт)

**Chapter content**

1. Introduction



2. Silver nanoparticles
  3. Silver nanoparticles in the environment
    - 3.1. Effect on wastewater purification
    - 3.2. Effect on soil bacterial communities and plants
    - 3.3. Effect on zebrafish embryos
    - 3.4. Effect on mammalian health
  4. Metal oxide nanostructures as antibacterial agents
  5. Iron oxide nanoparticles as substitute of antibiotics
  6. Identification of soil bacteria susceptible to TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles
  7. Carbon nanoparticles
  8. Conclusions
- Reference

#### Съдържание на главата

1. Въведение
  2. Сребърни наночастици
  3. Сребърни наночастици в околната среда
    - 3.1. Ефект при пречистване на отпадъчни води
    - 3.2. Ефект върху почвени бактериални съобщества и растения
    - 3.3. Ефект върху ембриони на риби зебра
    - 3.4. Ефект върху здравето на бозайници
  4. Металоксидни наноструктури като антибактериални агенти
  5. Наночастици на железни оксиди като заместител на антибиотици
  6. Идентифициране на почвени бактерии, чувствителни към наночастици на TiO<sub>2</sub> и ZnO
  7. Въглеродни наночастици
  8. Заключение
- Използвана литература

**C37** D. Tasheva, **P. Vasileva**. 45th International Chemistry Olympiad. *Chemistry* 28(1), 2019, 48-93 (in Bulg.).

**Q4**

**Резюме.** 45-та международна олимпиада по химия се проведе в Москва, Русия (от 17 до 24 юли 2013 г.). В олимпиадата участва и отборът на България. Тук са дадени задачите от теоретичния и практическия кръг, и решенията на теоретичните задачи. Направен е и коментар за представянето на отбора на България на 45-та МОХ.

**Abstract.** The paper represents problems (theoretical and practical) of the 45<sup>th</sup> International Chemistry Olympiad and the solutions of theoretical problems. Comments of Bulgarian team presentation are given.

**C38** D. Tasheva, **P. Vasileva**. 44th International Chemistry Olympiad. *Chemistry* 23(4), 2014, 548-586 (in Bulg.).

**Q3**

**Резюме.** 44-та международна олимпиада по химия (МОХ) се проведе във Вашингтон, САЩ (21 – 30 юли 2012 г.). В олимпиадата участва и отборът на България. Тук са представени задачите от практическия и теоретичния кръг, и решенията на теоретичните задачи. Направен е и коментар за представянето на отбора на България на 44-та МОХ в сравнение с това на 43-та МОХ.

**Abstract.** The paper represents problems (theoretical and practical) of the 44<sup>th</sup> International Chemistry Olympiad and the solutions of theoretical problems. Comments of Bulgarian team presentation are given compared to the 43rd IChO.

- C39** D. Tasheva, **P. Tsanova**. 43rd International Chemistry Olympiad. *Chemistry* 21(4), 2012, 538-573 (in Bulg.).

**Q3**

**Резюме.** 43-ата международна олимпиада по химия (МОХ) се проведе в Анкара, Турция (9-18 юли 2011 г.). В олимпиадата участва и отборът на България. Тук са дадени задачите от двата кръга (теоретичен и практически) и решенията на теоретичните задачи. Направен е и коментар за представянето на отбора на България на 43-ата МОХ.

**Abstract.** The paper represents problems (theoretical and practical) of the 43rd International Chemistry Olympiad and the solutions of theoretical problems. Comments of Bulgarian team presentation are given.

- D52** **P. Vasileva**, R. Georgiev. Utilization of mono- and disaccharides for green synthesis of silver nanoparticles. *Nanoscience & Nanotechnology* 19 (2), 2019, 11-18. E. Balabanova, E. Mileva (Eds).

**Abstract:** In this work, we report a green synthetic strategy to prepare silver nanoparticles by reducing silver nitrate. The environmentally benign reaction system uses water as a solvent and either D-glucose or lactose, or maltose as a metal reducing/nanoparticle stabilizing agent. A systematic experimental study on the synthesis conditions have been made in order to determine the their optimal combination for the synthesis of uniform silver nanoparticles with narrow size distribution by this green route suitable for applications in medical devices and healthcare products. The effect of the following variables on the optical properties, stability, particle size and size distribution was investigated: the nature of carbohydrate used, amount of sodium hydroxide added, reflecting to different pH of the reaction system, type of agitation (magnetic stirring or sonication in ultrasound bath), modification of silver precursor by ammonia addition, presence of complementary stabilizing agent (citrate ions or SDS), and reaction temperature. UV-vis spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), and transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize silver nanoparticles prepared. The synthesized silver nanoparticles show an intense surface plasmon band in the visible region. DLS measurements reveal that optimal pH value in this synthetic method is in the range of 9.5-10.5. TEM analysis reveals that the sonication-assisted syntheses lead to smaller sizes and improved size distribution. Lactose and silver ions are the most appropriate reductant/stabilizer and silver precursor form, respectively, for preparation of monodisperse product without any complementary stabilizing agent.

**Резюме:** В тази работа съобщаваме за „зелена“ стратегия за синтез на сребърни наночастици чрез редукция на сребърен нитрат. Благоприятната за околната среда реакционна система използва вода като разтворител и D-глюкоза, или лактоза, или малтоза едновременно като редуциращ и стабилизиращ агент на наночастиците. Направено е систематично експериментално изследване на синтезните условия с цел да се определи тяхната оптимална комбинация за синтез чрез този зелен подход на еднакви по форма и с тясно разпределение по размери сребърни наночастици, подходящи за приложения в медицински изделия и здравни продукти. Изследван е ефектът на следните променливи върху оптичните свойства, стабилността, размера на наночастиците и разпределението им по размери: природата на използвания въглеводород, количеството добавен натриев хидроксид, рефлектиращо в различна стойност на рН на реакционната система, вид на разбъркване (магнитно разбъркване или ултразвуково въздействие в ултразвукова вана), модификация на сребърния предшественик чрез добавяне на амоняк, наличие на допълнителен стабилизиращ агент (цитратни йони или SDS) и реакционна температура. UV-vis спектроскопия, динамично светоразсейване (DLS) и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) са използвани за характеризиране на сребърните наночастици. Синтезираните сребърни наночастици показват интензивна повърхностно-плазмонна абсорбционна ивица във видимата област на спектъра. DLS измерванията показват, че оптималната стойност на рН при този синтетичен метод е в диапазона от 9,5-10,5. ТЕМ анализът разкрива, че синтезите в среда на ултразвук водят до по-малки размери и подобро разпределение по размери. Лактоза и сребърни йони са съответно най-подходящият редуктор/стабилизатор и химична форма на сребърния предшественик за получаване на монодисперсен продукт без допълнителен стабилизиращ агент.

**D53 P. Vasileva, E. Todorova, B. Peichev.** Synthesis and characterization of nanosized ZnO photocatalysts in starch matrix: Influence of starch-Zn source ratio. *Nanoscience & Nanotechnology* 16 (2), 2016, 7-10. E. Balabanova, E. Mileva (Eds), ISSN: 1313-8995.

**Abstract:** In this paper, we present an effective solution–solid process for starch-mediated preparation of ZnO photocatalyst. The solution–solid route included first formation of a starch–Zn precursor constituted by Zn(II) ions in starch framework (solution-phase stage) and subsequent heat treatment of the precursor to obtain spatially separated ZnO nanocrystals (solid-phase stage). Controlled solvent-exchange, further isolation of solid product by microfiltration and drying prior to the thermal removal of template backbone were found to be important steps in this approach. The starch-Zn source ratio was studied at constant starch content in the solution phase. The samples prepared were characterized by SEM and TEM/SAED observations, BET surface area measurements, TG/DTA and XRD analyses, UV-Vis and PL spectroscopy. The photocatalytic activity of ZnO samples has been evaluated by the photodegradation of organic dye methylene blue (MB) in aqueous solution under UV-light illumination. The data obtained were compared with commercial TiO<sub>2</sub> (P25). It was established that nanosized ZnO product with excellent photocatalytic performance could be prepared on a large scale through this optimized solution-solid process.

**Резюме:** В тази статия представяме ефективен двустадийен „solution-solid“ процес за получаване на фотокатализатор ZnO в среда на скорбяла. „Solution-solid“ подходът

включва първо образуване на прекурсора скорбяла-Zn, състоящ се от Zn(II) йони, координирани към скелета на скорбяла (стадий - фаза разтвор), и следващо температурно третиране на прекурсора за получаване на пространствено разделени нанокристали ZnO (стадий - твърда фаза). Установено е, че важни етапи в този подход са контролираната смяна на разтворителя, изолирането на твърдия продукт чрез микрофилтруване и сушенето преди термичното отстраняване на матрицата от скорбяла. Ефектът на съотношението скорбяла-Zn йони е изследвано при постоянно съдържание на скорбяла в разтвора. Получените образци са охарактеризирани със SEM и TEM/SAED наблюдения, измервания на специфична повърхностна площ по метода BET, TG/DTA и XRD анализи, UV-Vis и PL спектроскопия. Фотокаталитичната активност на образците ZnO е оценена чрез фоторазграждане на органичното багрило метиленово синьо (МВ) във воден разтвор при облъчване с UV-светлина. Получените данни са сравнени с тези за търговския фотокатализатор TiO<sub>2</sub> (P25). Установено е, че чрез този оптимизиран двустадийен „solution-solid“ процес може да се получи в уголемен мащаб наноразмерен продукт ZnO с отлична фотокаталитична ефективност.

- D54** D. Damyanov, P. Vasileva. Raffinose-coated gold nanoparticles – promising catalyst for semihomogeneous catalytic degradation of methylene blue. *Proceedings of 14 Nat. Youth Scientific–Pract. Conf.* 19 - 20.04. 2016, 158-162, Sofia. ISSN: 13148931 (in Bulg.).

**Резюме.** Поради значението на златните наночастици в катализата, дизайнът им е основен фокус на научните изследвания в последните години. Недостатъци на повечето традиционни методи за синтеза им са употреба на токсични и вредни химикали, полидисперсност и невисока стабилност на получения продукт. В настоящето изследване тези ограничения са преодоленни чрез нов „зелен“ метод за синтез на златни наночастици, използващ нетоксичният и биоразградим тризахарид рафиноза. Установени са оптимални условия за получаване на монодисперсен продукт с гладка сферична морфология, висока колоидна стабилност и обещаваща каталитична активност като псевдохомогенен катализатор на редукцията с натриев тетрахидридоборат на моделния замърсител – багрилото Метиленово синьо.

**Abstract.** Due to the importance of gold nanoparticles in catalysis, their design has been a major focus of research in the recent years. Disadvantages of the most traditional methods for their synthesis are the use of toxic and harmful chemicals, polydispersity and low stability of the resulting product. In the present study, these limitations were overcome by a new "green" method for the synthesis of gold nanoparticles using the non-toxic and biodegradable trisaccharide raffinose. Optimal conditions have been established for obtaining a monodisperse product with smooth spherical morphology, high colloidal stability, and promising catalytic activity as a pseudohomogeneous catalyst for the reduction of model pollutant, the dye Methylene blue, with sodium tetrahydroborate.