

## РЕЦЕНЗИЯ

От д-р Албена Дечева-Чакърова

доцент в Лаборатория Аналитична химия, Института по обща и неорганична химия, БАН

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен 'доктор'  
в област на висше образование .. **4. Природни науки, математика и информатика**  
професионално направление **4.2. Химически науки,**  
докторска програма - **Аналитична химия.**

**Автор: Евелина Константинова Върбанова**

**Тема: “Изследване на аналитичните възможности на екстракционни системи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди в съчетание със спектрални методи за анализ”**

**Научен ръководител: доц. д-р Виолета Стефанова** - Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, Катедра Аналитична химия и компютърна химия

### **1. Общо описание на представените материали**

Със заповед № РЗЗ-684 от 22.02.2017 г. на Ректора на Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ (ПУ) съм определен(а) за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „**Изследване на аналитичните възможности на екстракционни системи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди в съчетание със спектрални методи за анализ**” за придобиване на образователната и научна степен ‘доктор’ в област на висше образование **4. Природни науки, математика и информатика..**, професионално направление **4.2. Химически науки,** докторска програма **Аналитична химия.** Автор на дисертационния труд е **Евелина Константинова Върбанова** – докторантка на самостоятелна подготовка към катедра . Аналитична химия и компютърна химия с научен ръководител **доц. д-р Виолета Стефанова** от ПУ „Паисий Хилендарски“.

Представеният от **Евелина Константинова Върбанова** комплект материали на хартиен носител е в съответствие с Чл.36 (1) от Правилника за развитие на академичния състав на ПУ, включва следните документи:

- молба до Ректора на ПУ за разкриване на процедурата за защита на дисертационен труд;
- автобиография в европейски формат;
- нотариално заверено копие от диплома за висше образование (ОКС „магистър”)
- заповеди за зачисляване и отчисляване от докторантура с право на защита;
- заповед за провеждане на изпит от индивидуалния план и съответен протокол за издържан изпит по специалността с успех отличен (6);
- протоколи от заседание на катедрен съвет и на разширен катедрен съвет към Катедра „Аналитична и Компютърна химия”, свързани с докладване на готовност за откриване на процедурата и с предварително обсъждане на дисертационния труд;
- дисертационен труд;
- проект за автореферат;
- списък на научните публикации по темата на дисертацията;
- копия на научните публикации – общо 4 броя;
- декларация за оригиналност и достоверност на приложените документи;
- справка за спазване на специфичните изисквания на съответния факултет;
- списък на научните съобщения по темата на дисертацията.

Всички представени документи са изрядни и отговарят на изискванията на ПУ „Паисий Хилендарски”.

## 2. Кратки биографични данни за докторанта

**Евелина Константинова Върбанова** се дипломира през 2012 г. като химик-аналитик с ОКС „магистър” в областта на спектрохимичния анализ в Химически факултет на ПУ „Паисий Хилендарски“. От 2011 г. до днес се занимава с преподавателска и изследователска дейност в Катедра Аналитична химия и компютърна химия на същото учебно заведение, и заема последователно длъжностите младши експерт химик, асистент и химик. Нейните практически умения и компетентност са в областта на атомната спектрометрия – атомноемисионен анализ с микровълнова плазма (MP-AES), оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES), масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS), както и на методите за предварително разделяне и концентриране.

**Евелина Върбанова** е съавтор на общо 4 научни публикации, от които 2 са в реферирани списания с импакт фактор - *Talanta* и *Bulgarian Chemical Communications*. Има участия в общо 9 постерни доклада на научни форуми в страната и в 4 устни доклада, три от които

изнесени от нея. Участвала е в 4 научни и приложни проекта, а по проект **Студентски практики към МОН** е била ментор на 10 студента и академичен наставник на 6 студента.

### **3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи**

Лантанидите и техните съединения се определят като средно до високо токсични за живите организми. Те образуват голям брой комплексни съединения с различни органични и неорганични лиганди. Във водни разтвори съществуват предимно под формата на хидроксидни и карбонатни комплекси.

Въпреки антропогенното натрупване на лантаниди в околната среда, тяхната концентрация в природни обекти остава на много ниски нива ( $< \mu\text{g L}^{-1}$  или  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), което води до необходимостта от използване на високо чувствителни методи за елементарен анализ, при тяхното определяне. Но дори с най-мощните техники за елементарен анализ, поради ниските концентрации на лантанидите и опасността от проява на множество пречещи влияния, директното определяне на лантаниди в природни обекти е затруднено. Ето защо в повечето случаи се налага предварително разделяне на аналитите от матрицата преди измерване.

Съединенията, съдържащи в структурата си спрегнатата система  $\text{N-C=C-C=O}$  се наричат  $\beta$ -енаминони. Тъй като йоните на лантаниди проявяват склонност да образуват координационни връзки с кислород-съдържащи лиганди, енаминоните, които съдържат кислородни атоми и силно спрегната система, са потенциални лиганди за екстракция на лантаниди от водни разтвори. От направената литературна справка става ясно, че до момента енаминони не са прилагани като лиганди за разделяне на лантаниди от реални проби. Очевидна е необходимостта за разработване на нови ефективни системи за разделяне и концентриране на лантаниди в реални обекти, което доказва **актуалността на тематиката и целесъобразността на поставените цели и задачи**, а именно:

**Целта на настоящата работа е** да се оценят възможностите на различни видове екстракционни системи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди, в съчетание със спектрални методи за анализ и да се изследва ефективността на съединения от класа на  $\beta$ -енаминоните, като потенциални лиганди в системи за екстракция на йони на лантанидите от водна среда.

За изпълнение на поставената цел докторантката формулира следните изследователски **задачи**:

1. Да се изучат специфичните пречещи влияния, породени от съпътстващи елементи в природни обекти (води и растения) при директно определяне на следови съдържания от лантаниди в съчетание със спектралните методи MP-AES, ICP-OES и ICP-MS.

2. Да се изследва възможността за използване на съединения, представители на класа енаминони като потенциални лиганди за екстракция на лантаниди от водни разтвори.

3. Да се изучи влиянието на параметрите на системи за течно-течна екстракция и екстракция при температура на коагулация, основани на реакции между лантаниди и енаминони върху ефективността на извличане на комплекси на La, Ce, Eu, Gd и Er.

4. Да се изследват системи, основани на магнитно подпомогната твърдофазна екстракция със силиконирани мангано-феритни нано частици, като сорбенти за йони на лантаниди.

5. Да се валидират и приложат комбинирани методи за екстракционно разделяне и концентриране, в съчетание със спектрален анализ за определяне на лантаниди в реални обекти от околната среда (води и растителни проби).

#### **4. Познаване на проблема**

Литературният преглед е обширен (общо **210** литературни източника) и демонстрира добрата информираност на дисертантката, задълбочените ѝ познания по темата и способността ѝ да борави критично с научната литература и факти. Оценени са факторите, отговорни за замърсяването на околната среда с лантаниди и са разгледани съвременните инструментални методи за определянето им, както и съответните пречещи влияния. Подробно са разгледани и методите за предварително разделяне и концентриране на лантанидите.

#### **5. Методика на изследването**

Проблемите при директно измерване на лантаниди с трите метода ICP-MS, ICP-OES и MP-AES мотивират необходимостта от отстраняване на матрицата преди инструменталното измерване, което е особено наложително, когато трябва да се определят следови съдържания на лантаниди в реални обекти със сложен и непостоянен матричен състав.

Изследването на нови лиганди, подходящи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди е свързано с охарактеризиране на активността на целевите съединения към анализите, селективността и ефективността на екстракционната процедура.

Описани са процедурите: за течно-течна екстракция на лантаниди с енаминони; за екстракция при температура на коагулация на лантаниди с енаминони и за магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция на лантаниди със силиконирани мангано-феритни наночастици. Концентрациите на лантанидите се определят масспектрометрично, при оптимизирани от докторантката условия

Изчисляват се Степента на екстракция, Аналитичният добив, Методичните граници на определяне, Факторът на обогатяване и Факторът на концентриране.

Точността на разработените методи за определяне на лантаниди е доказана чрез анализ на сертифицирани референтни материали и метода „добавено-намерено“ за природни води и растения.

## **6. Характеристика и оценка на дисертационния труд**

Дисертационният труд на **Евелина Върбанова** е добре замислен и прецизно изработен. Той съдържа 146 страници, в които са включени 47 фигури и 31 таблици. Цитирани са 210 литературни източника.

Обстойният **литературния обзор** (вж. т. 4) и критичният анализ на литературните данни мотивират необходимостта от настоящето изследване. Многообразието от методи за екстракция и инструментални методи, илюстрирано в обзора, както и периодът, от който са повечето от цитираните статии, показва актуалността на дискутираните в дисертацията проблеми.

**Целта и задачите** на дисертационния труд са формулирани точно и ясно (вж. т. 3).

**Експериментална част** – извършена е огромна по обем експериментална работа. Използвани са съвременни инструментални методи за анализ - ICP-MS, ICP-OES и MP-AES. Оптимизирани са процедурите: за течно-течна екстракция на лантаниди с енаминони; за екстракция при температура на коагулация на лантаниди с енаминони и за магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция на лантаниди върху силиконирани манганно-феритни наночастици в комбинация с ICP-MS метод за детекция.

**Резултати и дискусия** – Съединенията от клас енаминони са перспективни като нови лиганди за лантаниди и изследването на техния потенциал в различни системи за предварително разделяне и концентриране представлява интерес при аналитични задачи, изискващи определянето на лантаниди на следови нива в сложни реални матрици. Разгледано е влиянието на реакционните параметри при провеждане на екстракционните експерименти – киселинността на средата (pH), температурата, времето на инкубиране, масата на сорбента, времето за екстракция, както и условията за реекстракция и възможностите за повторно използване на сорбента. Оценени са всички критични моменти, което гарантира коректност на получените резултати. Чрез предложените методи се постига разделяне на лантанидите от алкални и алкалоземни елементи, които оказват значим ефект върху аналитичните сигнали. За доказване точността на разработените екстракционни методи са използвани сертифицирани референтни материали за растения и за повърхностни води. Получените резултати са подредени прегледно, използвана е подходяща графична визуализация за тяхното представяне и са сравнени с литературни данни. Описаните в дисертацията изследвания са проведени на високо научно

ниво, задълбочено и изчерпателно, което убедително демонстрира изследователските качества на докторантката.

## 7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Докторантката е формулирала основните приноси в настоящата дисертация както следва:

- **За първи път е доказано приложението на съединения от клас  $\beta$ -енамиони като лиганди за екстракция на лантаниди от водни проби.**
- **Доказана е приложимостта на силиконирани мангано-феритни наночастици за твърдофазна екстракция на лантаниди в основна среда без внасяне на въшен лиганд.**
- **Разработени са 3 комбинирани метода, за разделяне и концентриране на лантаниди от водни разтвори, а именно:**

- течно-течна екстракция на лантаниди с енамиони в комбинация с ICP-MS метод за детекция

- екстракция при температура на коагулация на лантаниди с енамиони в комбинация с ICP-MS метод за детекция

- магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция на лантаниди върху силиконирани мангано-феритни наночастици в комбинация с ICP-MS метод за детекция

- **За първи път е оценена възможността за определяне на следови концентрации на лантаниди чрез MP-AES.**

В заключение считам, че е извършено задълбочено научно изследване върху една изключително перспективна тематика, тясно свързана с принципите на т.нар. „зелена химия”. Приносите на дисертационния труд представляват както научен, така и приложен интерес и могат да се охарактеризират като „**Новост за науката**” и „**Обогатяване на съществуващите знания**”.

## 8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Върху дисертацията са написани 4 научни труда, публикувани на английски език както следва:

- една публикация в *Talanta*, което е едно от най-реномираните международни списания в областта на аналитичната химия и има импакт фактор 4.035 (2015 г.);

- една публикация в реферираното списание *Bulgarian Chemical Communications* с импакт фактор 0.229 (2015 г.);

- две публикации в българското списание *International Scientific Publications – Ecology and Safety*.

Съдържанието на публикациите съответства на това на дисертационния труд. По темата на дисертацията докторантката има общо 9 постерни доклада на научни форуми в страната и четири устни доклада, три от които са изнесени от нея.

### **9. Лично участие на докторанта(ката)**

И в четирите научни публикации, както и във всички доклади на научни мероприятия освен един, докторантката е първо място, което доказва съществения ѝ принос направените изследвания.

### **10. Автореферат**

Авторефератът правилно отразява основните положения и приноси на дисертационния труд на **Евелина Върбанова** и отговаря на изискванията на Правилника на ПУ „Паисий Хилендарски“.

### **11. Критични забележки и препоръки**

Нямам забележки към научното и професионално ниво на **Евелина Върбанова**, както и към качествата на дисертационния ѝ труд.

### **12. Лични впечатления**

Освен от съдържанието и оформянето на самата дисертация, много добро впечатление имам и от докладването на докторантката на предзащитата на дисертационния ѝ труд. На поставените въпроси отговаряше точно и ясно, с което демонстрираше познанията си върху проблематиката. Държа да подчертая, че изобщо не се съмнявам във факта за личната заслуга на **Евелина Върбанова** в изработването и получаването на резултатите по дисертационния ѝ труд.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Дисертационният труд *съдържа научни, научно-приложни и приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката* и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на ПУ „Паисий Хилендарски“. Представените материали и дисертационни резултати **напълно** съответстват на специфичните изисквания на Факултета по Химия, приети във връзка с Правилника на ПУ за приложение на ЗРАСРБ.

Дисертационният труд показва, че докторантката **Евелина Константинова Върбанова притежава** задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност Аналитична химия, като **демонстрира** качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното, убедено давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’* на **Евелина Константинова Върбанова** в област на висше образование: **4. Природни науки, математика и информатика**, професионално направление **4.2. Химически науки**, докторска програма **Аналитична химия**.

21. 03. 2017 г.

Рецензент: .....

/Доц. д-р Албена Дечева-Чакърва/