

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Соня Арпаджян-Ганева, Катедра Аналитична химия, Факултет по Химия и Фармация, СУ „Св. Кл. Охридски”

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: доцент д-р Виолета Миленкова Стефанова , Катедра Аналитична химия и Компютърна химия, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“

1. Общо описание на представените материали

Със заповед № Р33-322 от 23.01. 2017г. на Ректора на Пловдивския университет „Паисий Хилендарски" (ПУ) съм определена 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, Научна специалност Аналитична химия, докторска програма Аналитична химия

Автор на дисертационния труд е Евелина Константинова Върбанова – докторантка на самостоятелна подготовка към катедра Аналитична химия с научен ръководител доц. д-р Виолета Стефанова от ПУ «Паисий Хилендарски»

Представеният от Евелина Върбанова комплект материали на хартиен носител е в съответствие с Чл.36 (1) от Правилника за развитие на академичния състав на ПУ и 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;
- автореферат;
- списък на научните публикации по темата на дисертацията;
- копия на научните публикации;
- списък на забелязани цитирания;
- декларация за оригиналност и достоверност на приложените документи;
- справка за спазване на специфичните изисквания на съответния факултет;

Всички представени документи са изрядни и отговарят на изискванията на ВУЗ

Кратки биографични данни за докторанта

Евелина Върбанова е завършила Химически факултет на Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ през 2012г. Като докторант на самостоятелна подготовка и асистент в Катедра Аналитична химия и Компютърна химия е придобила теоретични практически познания и умения в областта на аналитичната химия, на методите за предварително разделяне и концентриране, на атомноабсорбционните и плазмени спектрални методи за анализ. Има публикувани 4 научни съобщения, от които две в списания с висок импакт фактор. Участвала е активно в научни форуми в страната с четири устни и девет постерни доклада. Има участия в четири изследователски и приложни проекта.

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

Антропогенното натрупване на лантаниди, породено от уникалните им свойства и пригодност за високотехнологичните технологии, изисква детайлни и всеобхватни изследвания за въздействието им върху околната среда и върху живите организми. Качеството на тези проучвания зависи преди всичко от надеждността, от точността на прилаганите аналитични методики за тяхното определяне. Това прави тематиката на представения ми за рецензия дисертационен труд значима, актуална и важна. Ниските концентрации на лантанидите в обектите от околната среда, съчетано със сложния характер на изследваните обекти, налага търсенето на възможности за тяхното предварително селективно отлъчване и концентриране. Намирането на селективни екстракционни системи, позволяващи отлъчването на лантаниди от близки по химични свойства елементи като калций, магнезий, стронций, барий (застъпени в значително по-висока концентрация в реалните проби) е сериозно предизвикателство, проблем, решаването на който е цел на настоящата работа.

За постигане на поставената цел, дисертантката последователно и методично изследва възможностите на нови, неприлагани и неописани в литературата съединения, съдържащи в структурата си спрегнатата система $N-C=C-C=O$ (β -енаминони), като селективни лиганди за лантаниди. Потенциалът на β -енаминоните е проучен за три типа екстракционни системи за предварително разделяне и концентриране:

- течно-течна екстракция на лантаниди - оптимизирани са рН, вид и обем на органичен разтворител, количество лиганд, време за екстракция и реекстракция,

- както и вид на реекстрахиращ агент;
- екстракция на лантаниди при температура на коагулация - оптимизирани са рН, вид и концентрация на ПАВ, температура и време на инкубиране, начин на разделяне на фазите, краен обем;
 - твърдофазна екстракция на лантаниди, магнитно подпомогната със силиконирани мангано-феритни наночастици;

Целесъобразността на поставените цели и задачи е показана чрез обстойно изследване на сериозните проблеми, които възникват при директен анализ на лантаниди посредством три многоелементни инструментални техники: ICP-OES, MP-AES и ICP-MS. Наблюдаваните пречещи влияния, изследванията на възможностите за инструменталното им отстраняване, както и регистрираните проблеми при калибрирането доказват убедително необходимостта от предварително селективно отлъчване на лантанидите от матрицата преди инструменталното измерване. Това е особено наложително, когато трябва да се определят суб-следови съдържания на лантаниди в реални обекти със сложен и непостоянен матричен състав.

4. Познаване на проблема

Докторантката познава много добре съвременното състояние на аналитичните методи за количествено определяне на лантаниди в проби със сложен матричен състав. Литературната справка е обстойна, цитирани са 210 литературни източника. Материалът е онагледен с много ценни и полезни обобщителни таблици.

5. Методика на изследването

Избраната от докторантката методика на изследване включва четири стадия: първо – изследване на максимума, който би могъл да бъде постигнат с прилагане на директни инструментални методи за анализ; второ – изследване на възможностите на нови органични реагенти като лиганди за предварително концентриране; трето – изследване на три типа системи за предварително селективно концентриране на лантаниди с приложение на новите лиганди; четвърто – разработване, валидиране и приложение на нови аналитични методики за определяне на следови концентрации от лантаниди. Успешното решаване на всяка от тези стъпки с прилагане на най-подходящите за целта съвременни

инструментални техники позволява постигане на поставената цел и получаване на адекватен отговор на задачите, решавани в дисертационния труд.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Експерименталната част на дисертационния материал включва обобщение на резултати от извършена голяма по обем експериментална работа. Първата част от работата включва изследвания върху:

- Спектрални пречения в масспектрометрията с индуктивно свързана плазма – изобарни пречения и пречещи влияния от йон-радикали на лантанидите;
- Инструментални подходи за намаляване или отстраняване на спектрални пречещи влияния. Проблеми на калибриране и режими за измерване на сигналите за лантаниди при ICP-MS;
- Сравнително изследване на пречещи влияния при определяне на лантаниди с ICP-OES и MP-AES – спектрални и неспектрални пречения;
- Аналитични характеристики на директните инструментални методи.

Във втората част от дисертационния труд са изследвани възможностите на три типа системи за предварително селективно отлъчване и концентриране на лантаниди от реални проби със сложен матричен състав (вода/растителни проби) с приложение на три новосинтезирани органични реагента от класа на енаминоните като лиганди за комплексообразуване. Изследваните системи са: течно-течна екстракция, екстракция при температура на коагулация и магнитно стимулирана твърдофазна екстракция. Селективността на енаминоните е изследвана в три аспекта: а) участие на съпътстващи елементи в комплексобразователната реакция; б) ефективност на отлъчване от алкални и алкалоземни елементи и в) ефект на съекстрахираните елементи (основно Ва) върху мас-спектъра на анализите. Последователно, детайлно и на високо научно ниво са проведени следните изследвания:

а) Изучаване влиянието на експерименталните параметри на системи за течно-течна екстракция – оптимизирани са рН, вид и обем на органичен разтворител, количество лиганд, време за екстракция и реекстракция, както и вид на реекстрахиращ агент. Точността на оптимизираната процедура е проверена чрез анализ на сертифициран растителен материал.

б) Оптимизирани са експерименталните условия (рН, вид и концентрация на ПАВ, температура и време на инкубиране, начин на разделяне на фазите, краен обем) за екстракция при температура на коагулация с оглед количествено извличане на комплекси на La, Ce, Eu, Gd и Er с енаминони. Оптимизираната процедура с 3-етиламино-бут-2-енова киселина фениламид като лиганд осигурява по-високи аналитични добиви в сравнение с класическия лиганд 8-хидроксихинолин.

в) Изследвани са системи, основани на магнитно подпомогната твърдофазна екстракция със силиконирани мангано-феритни наночастици ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$) като сорбенти за йони на лантаниди. Системата е изследвана в присъствие и отсъствие на лиганд. Доказано е, че в слабо алкална среда се постигат високи аналитични добиви при достатъчна степен на селективност и в отсъствие на органичен реагент. Това облекчава процедурата и снижава себестойността на анализа.

г) Валидирани са и приложени 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).

Резултатите са дискутирани задълбочено, критично аналитично. След всяка изследвана система са дадени обобщени изводи, което прави изложението ясно и прегледно. Постигнатите аналитични характеристики са съпоставени с публикувани литературни данни. Нямам никакви съмнения в оригиналността и достоверността на данните от изследванията.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Научните приноси на кандидата може да се охарактеризират като:

Новости за науката:

- За пръв път са изследвани възможностите на нови лиганди - енаминони - за отлъчване и концентриране на лантаниди.
- Нови данни за възможностите на нов източник за атомизация и възбуждане – микровълнова плазма. За първи път е оценена възможността за определяне на следови концентрации на лантаниди чрез атомноемисионна спектрометрия с микровълнова плазма.

- За пръв път е доказана приложимостта на $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ за твърдофазна екстракция на лантаниди в основна среда без внасяне на въшен лиганд.
- Представени са нови данни за съдържание на лантаниди в растителни проби

Обогатяване на съществуващите знания:

- Проведените изследвания, резултатите и дискусиата относно проблемите на калибрирането при спектрални техники с широк концентрационен интервал на линейност.
- Обогатяване на познанията за комплексните фактори, причиняващи пречения – неверни резултати при иначе най-мощната съвременна техника с масспектрометрия.
- Представените сравнителни данни относно съвременното състояние на анализа на лантаниди в проби със сложен матричен състав.

Принос за аналитичната практика:

Разработени са три комбинирани метода за разделяне и концентриране на лантаниди от водни разтвори:

- Течно-течна екстракция – *Енаминон* - ICP-MS
- Екстракция при температура на коагулация – *Енаминон* - ICP-MS
- Твърдофазна екстракция върху силиконирани магнитни наночастици $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ – ICP-MS

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Представените в дисертационния труд резултати са оформени в общо четири научни публикации, от които

- две научни съобщения, публикувани в *International Scientific Publications – Ecology and Safety*.

- една публикация в едно от най-реномираните специализирани списания в областта на аналитичната химия *Talanta* (IF 4,035)
- една публикация в *Bulgarian Chemical Communications* (IF 0,345).
- 4 устни и 9 постерни доклади, представени на научни форуми в страната (3 от които международни и 4 с международно участие).

9. Лично участие на докторантката

Дисертантката е водещ автор във всички научни съобщения, което е признание за нейната самостоятелност, активност, ангажираност, познания и умения, което потвърждава при лични разговори и научният ръководител на докторантката. Без съмнение формулираните приноси и получени резултати са нейна лична заслуга.

10. Автореферат

Авторефератът правилно отразява основните резултати и формулира основните приноси, постигнати в дисертацията. Той е изготвен според изискванията на ВУЗ.

11. Критични забележки и препоръки

Извършена е голяма по обем работа, резултатите са представени толкова добре, че трудно могат да се намерят съществени забележки. **Искам да поставя** следните въпроси за обсъждане и дискусия:

- Не е ли йонизационно преченето при микровълнова плазма от нарастваща концентрация натриев хлорид – нарастваща концентрация на свободни електрони – равновесието се изтегля към едностранни йони и неутрални атоми на лантанидите – може ли да се намерят достатъчно интензивни линии на тези видове?
- Възможно ли е екстракционните процедури да се представят като „зелени техники“ въпреки употребата на хлороформ? Хлороформената фракция не се пулверизира – след реекстракция разтворителят може и да се използва за повторна екстракция, т.е. да се създаде, макар и прекъснат, цикъл – няма замърсяване.
- Как точно се проверява чистотата на новосинтезираните лиганди?
- Коя би била лично предпочитаната система за анализ на лантаниди във води и растителни проби?

12. Лични впечатления

Имам лични впечатления от представянето на Евелина на предварителната защита на дисертационния труд. Впечатлена съм от докладването, бързите и точни отговори на зададените въпроси, от положените усилия и постигнатите резултати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд *съдържа научни и научно-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, овладяла е съвременните аналитични техники, придобила е професионални умения по научна специалност Аналитична химия.

Поради гореизложеното, убедено давам своята **положителна оценка** за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси. **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

5. 03. 2017 г.

.....

Рецензент:

(проф. дхн Соня Ганева)

