

СТАНОВИЩЕ

от д-р Виолета Миленкова Стефанова – доцент в Катедра аналитична химия и компютърна химия, Химически факултет, ПУ „Паисий Хилендарски“

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 Миленкова Стефанова – ПУ „Паисий Хилендарски*

1. Общо представяне на процедурата и докторанта

Със заповед № Р33-684 от 20.02.2017 г. на Ректора на Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ съм определена за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на защита на посочения по-горе дисертационен труд.

Представеният от докторанта комплект материали е в съответствие с изискванията на ЗРАСРБ и правилника за неговото приложение, както и Правилника за развитие на академичния състав на ПУ (Чл.36 (1)). В материалите е представена и декларация за оригиналност и достоверност на приложените документи.

Евелина Върбанова е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка към катедрата по Аналитична химия и компютърна химия (КАХКХ) на Химическия факултет при Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ със заповед на Ректора Р33-3534 от 22.07.2015 г. Докторантката е отчислена с право на защита на Ректора Р33-3368 от 11.07.2016 г.

През периода на подготовка на дисертационния си труд Евелина Върбанова заема асистентска позиция на временен трудов договор в КАХКХ и заедно с изследванията, по темата на докторантурата, тя активно участва в обучението на студенти в бакалавърските специалности на Химическия факултет и в магистърската програма по „Спектрохимичен анализ“.

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

През последните години интересът към разработване на нови материали с ценни полупроводникови, оптични или магнитни свойства привлича внимание към лантанидите, чиито съединения намират все по-широко приложение в медицината, електрониката, лазерната техника и производството на мощни магнити. Заедно с това нараства рискът от антропогенно замърсяване на околната среда. Лантанидите принадлежат към така наречените „високо-

технологични замърсители“, а токсичното им или канцерогенно въздействие върху човека и природата все още е обект на интензивно проучване.

Въпреки отбелязаната от ЕПА и други екологични институции тенденция на увеличаване съдържанието на лантаниди във води, почви и растителни обекти, техните концентрации остават все още на следови нива, които мотивира интереса към създаване на надеждни методи за коректното им определяне в проби с разнообразен и променлив матричен състав.

3. Познаване на проблема

Литературният преглед по темата на дисертацията обхваща 31 страници и обобщава натрупаните знания относно методите за определяне на лантаниди, публикувани в научната периодика. Критично са разгледани проблемите на съвременните инструментални техники при определяне на следови нива от целевите елементи в разнообразни обекти. В структурата на обзора са обособени раздели, посветени на възможностите и ограниченията на най-разпространените методи за предварително разделяне на лантаниди от матрицата и тяхното концентриране като: течно-течна екстракция (ТТЕ); екстракция при температура на коагулация (ЕТК) и твърдофазна екстракция (ТФЕ). Обзорът представя адекватно съвременното състояние на научните постижения в областта на дисертацията, доказателство за което е присъствието на 20 заглавия (10%) от последната 2016 година. Класическите фундаментални и приложни изследвания в научната област са представени от 26 заглавия на статии и монографии, публикувани преди 2000 г., което е 12.3% от общия брой цитирани източници.

Коментираните вариации в описаните системи за разделяне и концентриране на лантанидите, както и сравнението на основните им аналитични характеристики са доказателство за задълбоченото познаване на изследователската тематика, което е предпоставка както за коректно формулиране на целите и задачите на настоящото изследване, така и за адекватно планиране на научния експеримент.

4. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е оформен в 146 страници и съдържа 47 фигури, 31 таблици и 210 литературни източника, цитирани с пълната им библиография.

Резултатите и дискусиите върху проведеното изследване са синтезирани в 5 обособени раздела. Логично, първият от тях е посветен на експериментално охарактеризиране на възможностите и проблемите при директно измерване на лантаниди с три спектрални метода (ICP-MS, ICP-OES и сравнително новият MP-AES). Оценени са: специфичните спектрални и неспектрални пречещи влияния; ефективността на инструменталните решения за преодоляването им; изчислени са границите на откриване, които могат да се постигнат при директно измерване на моделни водни разтвори; както и проблемите при калибриране в диапазон от много ниски концентрации от изследваните лантаниди. Заключениета в този раздел ясно очертават проблемите, които трябва да се решат с комбинирани методи за предварително разделяне и концентриране на елементите от групата на лантанидите в съчетание с плазмено-спектралните методи за детекция.

Вторият раздел е посветен на изследване на три нови съединения от клас β -енаминони като реагенти, способни да образуват екстрахируеми комплекси с йони на лантанидите.

В следващите раздели са детайлно проучени и оптимизирани три системи за предварително разделяне и концентриране на изследваните елементи чрез ТТЕ; ЕТК и твърдофазна екстракция върху $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ наночастици (МПТФЕ).

Следва да отбележим, че всяка от изследваните системи е надграждане в посока на облекчаване на процедурата на екстракция, което се отразява и в подобряване на постигнатите аналитични характеристики. Първите две системи (ТТЕ и ЕТК) се основават на комплексообразувателни реакции на La, Ce, Eu, Gd и Er с представител на енаминоните (фениламид на 3-етиламинобут-2-енова киселина), но докато при ТТЕ система се налага реекстракция в кисела среда за да се отстрани органичния разтворител преди инструменталното измерване, то при ЕТК отделената ПАВ-оботагена фаза е необходимо само да се разрежи. Замяната на класическия екстрагент (CHCl_3) с по-малко агресивния Тритон-X100 при ЕТК безспорно характеризира метода като по-екологично целесъобразен. Както е отбелязано в дисертацията, и двете системи страдат от общ недостатък – факторите на концентриране, които могат да се постигнат с тях са ограничени и за реални проби, съдържащи лантаниди на много ниски нива се оказват недостатъчни.

ТФЕ върху магнитни наночастици съчетава простотата на изпълнение (при което се избягва необходимостта от допълнителна комплексообразувателна реакция) с високите фактори на концентриране, присъщи за този метод.

Трите оптимизирани екстракционни системи са предложени като комбинирани методи със следващ спектروхимичен анализ на различни видове води и растителни проби. Разработените методи са валидирани със сравнителни референтни материали и е представена съпоставка на постигнатите аналитични характеристики с научни статии, публикувани през последните години в престижни международни списания.

5. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Основните приноси в дисертационния труд могат да бъдат класифицирани в две направления както следва:

• Приноси с научен характер:

- ✓ За първи път са показани възможностите на 3 съединения от клас β -енаминони: третичен бутил [2-(2-карбамоил-1-метилвиниламино)-етил]-карбамат; третичен бутил-[2-(2-фенилкарбамоил-1-метилвиниламино)-етил]-карбамат и 3-етиламинобут-2-енова киселина) фениламид, да образуват комплекси с йоните на лантаниди, които могат да залегнат в основата на методи за предварително разделяне и концентриране основани на ТТЕ и ЕТК.
- ✓ Показано е, че изследваното ново съединение фениламид на 3-етиламинобут-2-енова киселина показва по-висока селективност в сравнение с класическия лиганд - 8-хидроксихинолин
- ✓ Охарактеризирани са аналитичните възможности на атомно-емисионната спектрометрия с микровълнова плазма (MP-AES) за определяне на La, Ce, Eu, Gd и Er и е предложена сравнителна оценка по отношение на спектрални и неспектрални пречещи влияния между новия метод и ICP-OES.

- ✓ За първи път е показана възможността за безлигандна селективна екстракция на La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er и Lu, в основна среда, чрез МПТФЕ с $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ наночастици.
- **Към приносите с научно-приложен характер могат да бъдат отнесени разработените и валидирани процедури, основани на комбинация между системи за предварително разделяне и концентриране на следови съдържания от лантаниди и спектроскопични методи за анализ както следва:**
 - ✓ Система за течно-течна екстракция на La, Ce, Eu, Gd и Er с 3-етиламино бут-2-енова киселина фениламид в хлороформ, реекстракция с азотна киселина и ICP-MS определяне на елементите във води и растителни проби (след киселинно разтваряне).
 - ✓ Система за екстракция при температура на коагулация на La, Ce, Eu, Gd и Er с 3-етиламино бут-2-енова киселина фениламид в Тритон-X 100, разреждане на ПАВ-обогатената фаза и ICP-MS определяне на елементите във води и растителни проби.
 - ✓ Магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция на La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er и Lu с $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ наночастици, без лиганд, реекстракция в разреждана азотна киселина и ICP-MS определяне на елементите във водни проби.
 - ✓ МПТФЕ-ICP-OES метод за определяне на La и Ce в растителни проби, след киселинно разтваряне.

6. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Изследванията, включени в дисертационния труд са оформени в 4 публикации на английски език. Публикациите са хармонично разпределени, като за периода 2014–2017 г., ежегодно е публикувана по една работа в специализирани научни издания. Една статия е публикувана в престижното списание по аналитична химия *Talanta* (2016), което има ИФ=4,035; една приета за печат в *Bulgarian Chemical Communications* с 0.229 (2015 г.) и 2 статии в списанието *Ecology and Safety* от 2014 и 2015 г.. Изследванията, залежали в различни части на дисертацията труд са представени в 4 устни доклада и 9 постера. От тях 1 доклад и 7 постера са представени на форуми в България с международно участие. Е. Върбанова е първи автор във всички публикации и 3 от докладите.

7. Лично участие на докторанта

Докторант Върбанова активно участва във всички етапи на изследователския процес: планиране, провеждане и тълкуване на резултатите от проведените експерименти. Тя е изключително дейна натура, трудолюбива, неуморно търсеща решение на проблемите, съпътстващи изследванията. Вярвам, че с преминаването по целия път на едно задълбочено изследване, Евелина Върбанова осъзна необходимостта от търпение, перманентното и систематично вглеждане в детайлите, за да се осигури надеждност на проследяваните ефекти и да се защитят адекватно получените резултати.

8. Автореферат

Авторефератът е изготвен според изискванията на Правилника за развитие на академичния състав на Пловдивския университет. В него са обобщени и коректно отразени основните изследвания и приноси, съдържащи се в дисертационният труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считам, че дисертационният труд на докторант Евелина Върбанова съдържа научни и научно приложни приноси, които напълно съответстват 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“ и на специфичните изисквания на Химическия Факултет.

Качеството и обемът на представените изследвания доказват, че докторант Върбанова е придобила необходимите умения за експертна оценка на съвременното състояние, научната проблематика и перспективите за развитие на аналитичната химия, както и за планиране и провеждане и представяне на самостоятелно научно изследване, което съответства на образователната и научна степен „доктор“ по докторантска програма Аналитична химия.

Постигнатите резултати ми дават основание да дам своята **положителна оценка** за дисертационния труд. **Предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на Евелина Върбанова в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2 Химически науки; докторска програма Аналитична химия.**

25.03.2017 г.

Изготвил становището:

доц. д-р Виолета Стефанова