

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд и материали, представени от
маг. Любомир Петров Джерахов,
редовен докторант към Катедра Аналитична химия, Факултет по химия и фармация,
Софийски университет „Св. Кл. Охридски“ по професионално направление 4.2.
„Химически науки“ (Аналитична химия)
за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“ на тема „Сребърни
наночастици и нанокompозитни филми на тяхна основа с нови аналитични
приложения“

от чл.-кор. проф. дхн Димитър Любомиров Цалев,
пенсиониран преподавател (последна месторабота Катедра аналитична химия,
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“)

Кратки данни за дисертанта: Любомир Джерахов завършва средно образование в Национална природоматематическа гимназия „Акад. Л. Чакалов“ (2007); висше образование като бакалавър по спец. „Химия“ във ФХФ на СУ „Св. Кл. Охридски“ (2007–11) и магистратура по спец. „Химия“ – Съвременни спектрални и хроматографски методи за анализ (2011–12); редовен докторант към Кат. „Аналитична химия“ (01.02.2013–01.02.2016). Като докторант е водил упражнения по аналитична химия за студенти от БФ спец. „Биотехнология“ (30 ч.) и е бил научен консултант на две дипломни работи във ФХФ-СУ. Успешно е положил докторантските изпити от уч. план и е отчислен с право на защита от 01.02.2016 г. В момента работи в Минно-геоложкия университет „Свети Иван Рилски“ – София.

Дисертационният труд е оформен на 106 стр., вкл. 13 таблици, 46 фигури и 152 цитирани литературни източници.

Темата на дисертационния труд и поставените цел и задачи са **актуални** поради важноста на определяне на ниски концентрации от химични елементи в обекти от околната среда, преди всичко във водни проби, а също така поради ефективността на наноматериалите при твърдофазно концентриране на йоните на микроелементи-замърсители. Възможността за специационен анализ, насочен към по-токсичната и канцерогенна форма на хрома, Cr(VI), на основата на модифицирани и композитни материали със сребърни наночастици за твърдофазна екстракция, както под формата на сензори, така и за групово или *in situ* концентриране, също са част от модерни тенденции в аналитичната химия.

Общото впечатление от дисертационния труд и останалите материали: автореферат (50 стр.), 3 публикации с детайлни приложения към две от тях, списък с 9 участия в конференции, в 4 договора и др. документи е напълно положително.

Дисертационният труд е представен в 7 части, основният обем от които заемат Литературен обзор (31 стр.), Експериментална част (11 стр.) и Резултати и обсъждане (34 стр.).

Литературният обзор в 7 части (31 стр.) разглежда темите: замърсяване на околната среда с токсични елементи; разпространение, химични форми и методи за определяне на Cr; твърдофазна екстракция; сорбенти за ТФЕ; хитозанът като сорбент за

твърдофазна екстракция; метални наночастици и включването им в нанокompозити; повърхностен плазмонен резонанс при наночастици и сензори на основата на метални наночастици. Демонстрирано е задълбочено добро познаване на най-новата научната литература (едно заглавие на кирилица и 151 на латиница). Библиографията е съвременна: 64% от публикациите са от последните 5 години (≥ 2011 г.), а 49% – от последните 10 год. (≥ 2006 г.). Обзорът е добре онагледен с цветни фигури и обобщаващи таблици.

Направните заключения от литературната част са в основата на дефинираните **цел и задачи** на дисертационния труд. **Целта** на дисертационния труд е синтез, охарактеризиране и приложение на нанокompозитни сорбенти с висока реакционна способност, съчетаващи химическата активност на сребърните наночастици с хелатообразуващите свойства на хитозана. **Задачите** на дисертационния труд са: (1) 'Зелен синтез' от достъпни и екологично-съвместими реагенти и охарактеризиране на сребърни наночастици като потенциален сензор за Cr(VI) и като компонент на нанокompозитна структура; (2) синтез и охарактеризиране на нанокompозитни филми чрез вграждане на Ag наночастици в подходяща полимерна матрица; (3) изследване на екстракционната ефективност на синтезираните на основа на сребърните наночастици нанокompозитни филми по отношение на редица метални йони; (4) оценка на новосинтезираните нанокompозитни филми при редокси специационен анализ за Cr(VI); (5) разработване и приложение на аналитични процедури: бърза аналитична процедура за определяне на Cr(VI) в повърхностни води с потенциал за *in situ* приложение по време на пробовземането; оптичен сензор за Cr(VI) в повърхностни води; концентриране и определяне на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в повърхностни води, процедура за определяне на Al(III), Cd(II) и Pb(II) в хемодиализни разтвори.

В **Експерименталната част** (11 стр.) са описани използваните апарати, реактиви и аналитични методики, които са адекватни на поставените цел и задачи. При изследванията са приложени **разнообразни и адекватни методи**, вкл. UV-Vis абсорбционна спектрофотометрия; инфрачервена спектрометрия с Фурие трансформация, електрокинетични измервания (ζ -потенциал); динамично светоразсейване; трансмисионна електронна микроскопия; оптична микроскопия; рентгенова дифракция; сканираща електронна микроскопия с енергийно-дисперсионна рентгенова спектрометрия; атомноемисионна спектрометрия с индуктивно-свързана плазма, пламъкова атомноабсорбционна спектрометрия; масспектрометрия с индуктивно-свързана плазма и др. Експерименталната част е изпълнена прецизно; материалите за концентриране чрез твърдофазна екстракция са охарактеризирани с различни методи; аналитичните характеристики на процедурите са добре демонстрирани и отговарят на изискванията за чувствителност, граници на откриване, прецизност, добив; процедурите са оптимизирани, документирани и сравнително добре валидирани, вкл. с използване на реални проби (моделни разтвори, речна, минерална, езерна, морска вода), аналитичен добив, няколко сертифицирани референтни материали.

Основна по обем и значимост част на дисертационния труд ($\sim 1/3$) представлява разделът **„Резултати и обсъждане”** (34 стр.), който е в пълно съответствие с трите публикации.

Основните **приноси** в дисертационния труд могат да бъдат класифицирани като новост за науката, получаване на нови и потвърдителни факти, нови процедури за концентриране и анализ, приложение на научни постижения в практиката.

1. Предложен е метод за едностадийн синтез на сребърни наночастици чрез редуция на Ag(I) с рафиноза като редуциращ и стабилизиращ агент в алкална среда под ултразвуково въздействие.
2. Синтезирани са нанокompозитни филми чрез вграждане на обвити с рафиноза сребърни наночастици в полимерна матрица – хитозан или поливинилов алкохол.
3. Демонстрирано е ефективно съвместно използване на разнообразни и адекватни методи за изследване и охарактеризиране на нанокompозитни материали на основата на сребърни наночастици с оглед аналитични приложения.
4. Предложена е нова аналитична измервателна процедура за селективно определяне на токсичната химична форма на хром(IV) в повърхностни води на основата на обвити с рафиноза сребърни наночастици като чувствителен LSPR-базиран оптичен сензор. Процедурата е приложима за *in situ* анализ по време на пробовземане.
5. Разработен е аналитичен метод за определяне на Cr(VI) в повърхностни води с подходящи аналитични характеристики за целите на мониторингов контрол на качеството на повърхностни води.
6. Нанокompозитните хитозанови филми с вградени сребърни наночастици са охарактеризирани като подходящ сорбент за групово концентриране чрез твърдофазна екстракция на йоните на девет химични елемента Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в повърхностни води, включително и за *in situ* концентриране при полеви условия.
7. Разработена е аналитична процедура за определяне на Al(III), Cd(II) и Pb(II) в хемодиализни разтвори с характеристики според изискванията на Европейската фармакопея.

Върху дисертационния труд са направени 3 публикации на английски език в списания с импакт фактор: една в *Bulgarian Chemical Communications* (IF 0.349), една в *Carbohydrate Polymers* (IF 4.074) и една в *Microchemical Journal* (IF 2.746), съответно през 2015, 2016 и 2016 г.). Засега не са забелязани цитирания. Основните резултати на докторанта са докладвани като едно устно и 8 постерни съобщения на 9 научни форуми и семинари (5 международни в България, 1 международен в Унгария, 1 национален в Швеция и 2 национални в България). Той е получил наградата „Best Poster Award” на списание *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry* за постера „Raffinose-stabilized silver nanoparticles as a novel sorbent for separation, preconcentration and speciation of chromium” на конференцията 22-и аналитични дни на Аналитичния отдел на Шведското химическо дружество (Analysdagarna) в Стокхолм през 2014 г. Темите и приносите в дисертационния труд са в добро съгласие с автореферата, публикуваните три статии и заглавията и резюметата на докладите на научни форуми. Докт. Л. Джерахов е първи автор в трите публикации и в осем от деветте представяния на конференции. Негови съавтори са научните ръководители проф. д-р И. Караджова и доц. д-р П. Василева, колеги от лабораторията и от Индия.

Въпроси, забележки и пожелания:

1. Има ли матрични ефекти при определянето на Cr(VI) в супернатанта след отделяне на Cr(III)?
2. Поради претенцията за „зелена химия”, би трябвало да се укаже как се третира и евентуално регенерират отпадъците след лабораторните анализи.
3. Би било добре да се представят по-убедителни експериментални данни за взаимното влияние на двете степени на окисление на хрома в случаите на по-големи или по-малки концентрационни отношения Cr(VI)/Cr(III)?
4. Има ли наблюдения върху нивата на празните проби?
5. Независимо от доброто редактиране, все още има пожелания от редакционно естество, напр. непреведени текстове от англ. език в някои от таблиците, пунктуация в списъка на литературата и др. детайли.

Някои забележки и препоръки по оформянето и редактирането на дисертационния труд бяха направени преди предварителната защита, а въпросите по същество бяха обсъдени с докторанта преди или по време на предзащитата. Преобладаващата част от тези бележки бяха взети предвид при окончателното оформяне на дисертационния труд и автореферата.

Лични впечатления: Познавам Любомир Петров Джерахов като студент, магистрант и докторант във ФХФ от уч. 2009/10 г. През този период имам добри впечатления от неговото участие в 3 учебни курса, курсов проект и изпитите към тях. Неговото обучение във Факултета като студент-бакалавър, магистър в програмата „Съвременни спектрални и хроматографски методи за анализ” и докторантурата в Катедрата и Лаб. „Аналитична атомна спектроскопия” са изиграли своята роля за научно-образователното израстване, отразено в качествени научни публикации в межд. списания с ИФ и участия в научни форуми с международно участие.

В заключение: Дисертационният труд на редовния докторант маг. Любомир Петров Джерахов отговаря по обем и качество на изискванията на ЗРАСРБ и на правилниците на СУ и на ФХФ. Убедено препоръчвам на научното жури да присъди на маг. Любомир Петров Джерахов образователната и научна степен „доктор” в професионално направление 4.2. „Химически науки” (Аналитична химия).

София, 17.06.2016 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

чл.-кор. проф. дхн Димитър Л. Цалев