

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд и материали,  
представени от Таня Василева Йорданова,  
редовен докторант към Катедра аналитична химия във Факултета по химия и фармация  
на Софийския университет “Св. Климент Охридски”  
по професионално направление 4.2. “Химически науки” (Аналитична химия)  
за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” на тема “Нови композитни  
материали за селективна твърдофазна екстракция на Hg(II)”

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

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е оформен на 113 стр., вкл.  
16 таблици, 28 фигури и 178 цитирани литературни източници.

Актуалността на темата се обуславя от високата токсичност на живака като  
глобален замърсител, изключително ниските съдържания в реални проби от околната  
среда и храни и нарастващата роля и ефективност на твърдофазната екстракция като  
метод за концентриране на суб-нанограмови количества от Hg(II) и метилживак, в  
частност с помощта на нови материали като йонно-отпечатани полимери и композитни  
наноматериали.

Общото впечатление от дисертационния труд и останалите материали:  
автореферат, 2 публикации, списък с 11 участия в конференции и др. е напълно  
положително. Изследванията са добре планирани и качествено изпълнени. В тях има  
елементи на научна новост, прецизна експериментална работа, добри научни  
обобщения, значителна практическа насоченост, приложения към реални проби от  
повърхностни води и вина и към един сравнителен материал, както и сравнения с  
независими аналитични методи.

Дисертационният труд е представен в пет основни части.

Литературният обзор в 4 части (общо 30 стр.) дава кратка характеристика на  
живака в околната среда и биологични системи (4 стр.); хроматографски и  
нехроматографски подходи при специационен анализ (6 стр.); приложения на йонно-  
отпечатани полимери (11 стр.) и наноматериали (7 стр.) при концентриране/разделяне  
на живак и неговите типични йонни видове. Направните заключения от литературния  
преглед служат за основа на ясно поставени цели и задачи на дисертационния труд. В  
този раздел, е демонстрирано добро познаване на обширната литература върху живак (1  
заглавие на кирилица и 177 на латиница). Библиографията е съвременна и добре  
проучена подбрана, като 69% от публикациите са от последните 10 год., а 42% – от  
последните 5 год. Материалът е представен в стегната и критична форма и е отлично  
онагледен. Обосновано е използването на избраните подходи за концентриране  
(твърдофазна екстракция) и количествени аналитични измервания с модерни  
атомноспектрометрични методи (ААС, ИСП-МС).

В Експерименталната част (12 стр.) са приведени детайли за използваните апарати, реактиви и аналитични методики, които са адекватни на поставените цели и задачи. За синтез, охарактеризиране и приложения на новите композитни наноматериали са приложени разнообразни методи, сред които метод на студените пари с атомно-абсорбционна детекция в прекъснат режим (CV-AAS), пламъкова атомноабсорбционна спектрометрия (FAAS), масспектрометрия с индуктивно-свързана плазма (ICP-MS), елементен анализ, молекулна абсорбционна спектрофотометрия (UV-VIS), инфрачервена спектрофотометрия с Фурие преобразуване (FTIR), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), сканираща електронна микроскопия (SEM), атомно-силово микроскопия (AFM), рентгенова дифракция на прахообразни проби (XRD), електронна дифракция в избрана област (SAED), измерване на зета-потенциали, ултразвуково третиране и др.

Основна тежест в дисертационния труд има разделът “Резултати и обсъждане” (37 стр.), където са изследвани, онагледени и обсъдени: състав и структура на сорбентите, оптимизация на параметрите на твърдофазната екстракция, влияние на рН на средата и природата на лиганда, елуенти и параметри на елуиране, кинетика на сорбция и десорбция, сорбционни изотерми, капацитет и селективност на сорбентите по отношение на матрици на води и вина, разработване на аналитични процедури и техните аналитични характеристики и др.

Върху дисертационния труд са направени 2 публикации на английски език в специализирани международни списания *Journal of Hazardous Materials* (2012; IF 3.925) и *Analyst* (под печат с DOI, IF 3.969). Върху първата статия са намерени 4 цитата в чуждестранни издания. Постиженията на докторантката са представени с 2 устни и 9 постерни съобщения на 9 научни форума (5 презентации в България и 6 в чужбина). Пет от тези конференции имат статут на авторитетни международни форуми. Има добро съответствие между съдържанието и приносите, представени в дисертационния труд, автореферата, публикуваните статии и заглавията на докладите на научни форуми. Съавтори на статиите са научните ръководители проф. И. Караджова и доц. И. Дакова, а във втората статия са включени и колеги от други звена, с които е осъществено научно сътрудничество върху материала  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{AgNPs}$ . Представена е и една публикация в авторитетното межд. сисание *Microchemical J.*, невключена в дисертационния труд, но по близка тема върху специационен анализ на повърхностни води след концентриране на живак. Докторантката Т. Йорданова е участвала и в 4 национални проекта. Един от нейните постери е получил награда на симпозиум в Прага (2011).

Основните **приноси** в дисертационния труд могат да бъдат обобщени както следва:

1. Като сорбенти за твърдофазна екстракция на Hg(II) са синтезирани два нови композитни материала от типа „ядро-обвивка”. Върху химически модифициран  $\text{SiO}_2$  са изградени слоеве от йонно-отпечатани полимери за Hg(II) с лигандите пирролидиндитиокарбамат (PDC) и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол (TAN).
2. Като сорбенти за твърдофазна екстракция на Hg(II) върху повърхността на химически модифицирани аминофункционализиран  $\text{SiO}_2$  са имобилизирани сребърни наночастици ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{AgNPs}$ ).
3. Сорбентите  $\text{SiG-P(PDC-Hg)}$ ,  $\text{SiG-P(TAN-Hg)}$  и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{AgNPs}$  са охарактеризирани като състав, стабилност, екстракционна ефективност към Hg(II), метилживак и съпътстващи йони за количествена и селективна сорбция и количествена десорбция, механизми на сорбция.

4. При приложение на сорбента  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{AgNPs}$  са идентифицирани фазите  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ , метално Ag и следи от метален Hg.
5. Предложени са две нови аналитични процедури за количествено определяне на Hg(II) след твърдофазна екстракция върху SiG-P(PDC-Hg) и  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{AgNPs}$  с подобрени граници на откриване, ефективност, селективност, капацитет, бързина и надеждност, които са приложени към реални проби на повърхностни води, бели и червени вина за целите на нехроматографския специационен анализ.

### **Въпроси и забележки**

1. Възможни ли са пречения от Cr(III)/(VI), Mn(II), Ca(II), остатъчни оксиданти и стабилизатори при реални подкиселени/стабилизирани или тртирани проби, от етанол и от захари при полусухи вина? Приложими ли са процедурите към замърсени води?
2. Какви са празните проби; променят ли се при съхраняване/стареене на реактивите?
3. Твърдението, че повърхностно-отпечатаните сорбенти SiG-P(PDC-Hg) и SiG-P(TAN-Hg) са практически неприложими за специационен анализ на Hg във води (с. 67) изглежда прекалено самокритично?
4. Дали на стр. 90–91 се има предвид CV-AFS или CV-AAS?
5. Използването на 4 значещи цифри при някои резултати в Табл. 4 (втора колона) и Табл. 16 (първи ред) не е подходящо от статистическа гледна точка; Ислата могат разумно да се закръглят до 3 значещи цифри.

Основната част от моите забележки и пожелания към изследванията, публикациите и към самия дисертационен труд бяха направени преди и по време на предварителната защита и са коректно отразени в представените за защита дисертационен труд и автореферат.

Познавам Таня Йорданова като отлична студентка в бакалавърската и магистърската степени на обучение. Имал съм възможност да я изпитвам и оценявам (отлично) при няколко предишни изпита през годините. Смятам, че редовната докторантура е изиграла напълно положителна роля в нейното научно-образователно изграждане и развитие, поради което тя несъмнено заслужава исканата научна степен.

**В заключение:** Дисертационният труд на докторант Т. Йорданова отговаря по обем и качество на изискванията на ЗРАСРБ и на правилниците на ФХФ-СУ. Убедено препоръчвам на научното жури да присъди на Таня Василева Йорданова образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2. “Химически науки” (Аналитична химия).

София, 20.02.2014

РЕЦЕНЗЕНТ:

чл.-кор. проф. дхн Димитър Цалев