

РЕЦЕНЗИЯ

на

Дисертационен труд, представен за присъждане на:
образователната и научна степен „доктор”
по професионално направление 4.2. Химически науки (Аналитична химия)
от редовен докторант към Катедра Аналитична химия, ФХФ-СУ

Мария Ангелова Митрева

Тема на дисертационния труд:

Йонно отпечатани полимери за определяне на Fe(II)/Fe(III) и Cr(III)/Cr(VI)

Рецензент: доц. д-р Галина Генчева, Катедра Аналитична химия, Факултет по химия и Фармация, СУ „Св. Кл. Охридски”

Представяне на дисертанта:

Мария Митрева завършва висшето си образование през 2011 г. като бакалавър по химия в направление „Приложна и неорганична химия” в Химически факултет на СУ. Магистърската си степен по специалност „Химия” защитава през 2013 г. в магистърска програма „Медицинска и фармакологична биофизикохимия“ на Факултета по химия и фармация, СУ. От 01.02.2014 г. (Заповед № РД 20-115, 21.01.2014 г.) е зачислена на редовна докторантура по професионално направление „Химически науки” (Аналитична химия) към Катедрата по аналитична химия с научен ръководител доц. д-р Иванка Дакова, като по-късно (м. април, 2014 г.) е включен втори ръководител – проф. д-р Ирина Караджова (Заповед № РД 20 -685/2014 г.). Докторант Мария Митрева представя на предзащита дисертационния си труд в предвидения тригодишен срок и е отчислена предсрочно с право на защита, считано от 30.01.2017 г. (Заповед № РД 20-295/07.02.2017 г.). На защита Мария Митрева се представя с две публикации в списания с импакт фактор, а именно: Turkish Journal of Chemistry и Microchemical Journal. Резултати от работата по дисертацията, докторантът е представил на пет научни форума, като съавтор, от които един международен, а две от участията са били с устен доклад. Повишаването на квалификацията на докторанта по време на докторантурата е доказано с участието в колектива по изпълнението на пет проекта, от които един, финансиран от Фонд „Научни изследвания”, три – от НИС на СУ, с ръководители от Катедрата по аналитична химия на ФХФ-СУ и един от НИС на Минно – геоложки университет „Св. Иван Рилски“. По време на докторантурата си, Мария Митрева е била научен консултант в изработването на три дипломни работи за завършване на бакалавърска степен и една за получаване на магистърска степен. Педагогическите умения допълнително се развиват с водене на лабораторни занятия (45 часа) към задължителния курс по Аналитична химия и методи за анализ на студенти от специалност Молекулярна биология.

Документи по дисертационния труд:

Дисертационният труд е представен на 111 печатни страници, включително 15 Таблицы, 27 фигури и са цитирани 115 литературни източника. Оформен е в 6 основни части, като по-важните са: Литературен обзор (37 стр.), Експериментална част (9 стр.) и Резултати и обсъждане (39 стр.). Авторефератът е изготвен според изискванията и съдържа основните резултати на представения труд. Всички останали формално необходими документи по защитата, а именно копия от заповеди, удостоверение за взети изпити, диплома за магистърска степен, копия на публикации, с приложения към

тях и др. са добре организирани и отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и правилника за неговото приложение.

Актуалност на темата:

Специфичното количествено определяне на елементи, които могат да съществуват в различни степени на окисление и като различно-подвижни форми – неорганични и органични комплексни видове, е актуален проблем на аналитичната химия. Етап от изпълнението на аналитичната задача е разделянето и концентрирането на отделните форми и в тази връзка важно място заема твърдофазната екстракция (SPE) с предимствата, които тя предлага като висок коефициент на концентриране, използване на малки количества от реактивите, лесно, бързо и коректно изпълнение на процедурите, и др. Качеството и ефективността на твърдофазната екстракция се определя от характеристиките на сорбента. Сред използваните сорбенти за SPE, йонно отпечатаните полимери са сравнително ново и модерно направление. Те предлагат съществени предимства като висока селективност и голям капацитет по отношение на целевата химична форма, както и контрол върху кинетиката на сорбционния процес, и процеса на елуиране и др. Представеният дисертационен труд е посветен на насочения синтез на нови йонно отпечатани полимери (IPs) като сорбенти за SPE екстракция на химически форми на есенциалния елемент желязо в степени на окисление +3, +2 и на хром, който е често срещан елемент в околната среда, а формите в които съществува в различни степени на окисление определят неговото поведение на есенциален (Cr^{3+}) или токсичен (Cr(VI)) елемент.

Анализ на съдържанието на Дисертационния труд:

Още в началото на рецензията искам да подчетая, че изложението в този труд е поднесено ясно, точно и кратко, а научната информация е добре подбрана и организирана. Дисертационният труд е съставен от **увод, литературен обзор, цели и задачи, експериментална част, резултати и обсъждане, изводи и цитирана литература**, като изведеният в началото на труда, **списък с използваните съкращения** улеснява четенето.

В **увода** докторант Митрева запознава с необходимостта да бъдат определени химичните форми, под които съществуват желязото и хрома в биологични проби, проби от околната среда и др.. Въвежда като етап от анализа, необходимостта от разделяне на формите, под които се определят елементите помежду им и от матрицата, и концентрирането им, като изтъква предимствата на твърдофазната екстракция с йонно отпечатани полимери.

В първата част от **литературния обзор** са представени най-често срещаните степени на окисление в зависимост от конкретните условия, под които елементите желязо и хром съществуват в биологични системи, проби от околната среда и производството, храни и др., и са сравнени поведението на елементите и свойствата им като функция на степента на окисление. Доказана е необходимостта от определяне не само на общото съдържание на елементите, но и важността да бъдат определени формите, под които те съществуват в различни степени на окисление – за желязото: Fe^{2+} и Fe^{3+} и за хрома: Cr^{3+} и Cr(IV) . Подробно са обсъдени възможностите на известните в литературата методи за определяне на общото съдържание, както и формите, под които съществуват елементите, като тези методи са разделени на две групи: хроматографски методи, нехроматографски методи (в групата са разгледани класическите приложения на спектрофотометричния и електрохимичния (за желязото) анализи), като важно място е отделено за екстракционни методи. Обсъдени са предимствата на различните варианти на екстракция като: течно-течна и

микроекстракция; екстракция при кондензация и твърдофазна екстракция. Прегледът на литературните данни, направен от дисертанта показва, че специационният анализ на Fe и Cr е трудна задача, изпълнението на която изисква предварително разделяне и концентриране на анализите, последвано от количествено определяне с подходящ инструментален метод. Съществени предимства за разделяне и концентриране предоставят екстракционните методи, базирани на твърдофазна екстракция, като при това възможностите за съхранение и транспортиране на пробите са големи. Успешното приложение на твърдофазната екстракция се определя от избора на подходящ сорбент по отношение на стабилност, капацитет, селективност и др. характеристики. Ето защо и разработването на нови материали като ефективни сорбенти за твърдофазна екстракция на отделните форми, под които съществуват елементите е област на аналитичната химия с нарастващ изследователски интерес. В тази връзка, в обзора е отделено място и за възможностите на неорганичните синтетични, органичните и полимерни сорбенти за твърдофазната екстракция на форми на желязо и хром. Втората част на обзора е много интересна и е посветена на йонно отпечатаните полимери с изкуствено генерирани активни центрове, способни да свързват специфично определяемия йон. Разгледано е историческото им развитие като последваща генерация на молекулно отпечатаните полимери. Чрез справка по SCOPUS е показано, че през последните десет години експоненциално нарастват изследванията върху тяхното получаване и аналитичното им приложение, като максимумът е отбелязан през 2016 г.. Предвид спецификата на дисертацията, специално място в обзора е отделено на синтеза на йонно отпечатани полимери. Определена е функцията на необходимите реагенти (функционални мономери, омрежаващи агенти, инициатори и разтворители) при синтеза и са обсъдени подходите за избора им. Обсъдени са и различните техники, използвани в процеса на йонно отпечатване и са отбелязани факторите, които определят конкретното им прилагане. Разгледани са теоретичните основи и преимуществата по отношение на характеристиките на полимера, реакционни условия, време и др. на най-често срещаните в практиката методи за синтез: блоковата полимеризация, суспензионна полимеризация и утаителна полимеризация. В Таблици 1 и 2 са обобщени данните, известни в литературата за условията за получаване йонно отпечатани полимери на Fe^{3+} , Cr^{3+} и $Cr(VI)$.

Анализите и изводите, направени в литературния обзор са в основата на дефиниране на **целите** на научното изследване, а именно синтез на йонно отпечатани полимери за (1) селективно определяне на съдържанието на токсичната форма $Cr(VI)$, която е в по-нисък концентрационен интервал в сравнение със съдържанието на Cr^{3+} и (2) за едновременното селективно количествено определяне на Fe^{2+} и Fe^{3+} във води и вина без промяна на степента на окисление и рН на средата. За изпълнението на целите на дисертацията, прецизно са формулирани и конкретните **задачи**, които се отнасят до: 1) насочен синтез на йонно отпечатани полимери за определяне на съответните химически видове на желязо и хром в различните степени на окисление; 2) Охарактеризиране на полимерите и оптимизиране на условията за селективна сорбция на съответните форми; 3) Изучаване на аналитичното приложение за определяне на Fe^{2+} и Fe^{3+} във води и вина, и $Cr(VI)$ - във води и текстилни материали

В **Експерименталната част** се съдържат данни за използваните реактиви и апаратура за експеримента. Основно място в тази част е определено на използваните методики за синтез Fe^{2+} -отпечатан сорбент (IP-Fe(II)) и на $Cr(VI)$ -повърхностно отпечатан сорбент ($Cr(VI)$ -SIS), както и на изследванията върху оптимизиране на екстракционните характеристики на сорбентите. В последната глава са представени уравненията, по които количествено са оценени екстракционните характеристики на сорбентите, като: степен на сорбция (D_s %) и степен на елуиране (D_e %); капацитетът на сорбентите (Q , $\mu mol g^{-1}$), коефициентът на разпределение (D), и коефициентът на селективност ($S_{Fe^{2+}/Me}$).

Основно място в дисертационния труд заема разделът „**Резултати и обсъждане**”. В този раздел последователно се обсъждат двата типа приложени синтетични процедури за

получаването на йонно отпечатаните полимери за съответните аналити, а именно „трапинг“ техника, с избор на подходящ специфичен лиганд и техниката за повърхностно отпечатване с конструиране на функционален мономер. Структурата и свойствата на полимерите са охарактеризирани с помощта на различни инструментални техники: сканираща електронна микроскопия, ИЧ- спектри, анализ на изотерми за сорбция – десорбция на азот, елементарен състав и др., и са сравнени с тези на съответните контролни неотпечатани полимери. Изучени са екстракционните свойства и механизмите на сорбция на предложените новосинтезирани сорбенти. Получените резултати за селективността на йонно-отпечатания полимер за Fe^{2+} по отношение на йони като Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , както и за „контролираната“ селективност на HCrO_4^- или CrO_4^{2-} по отношение на SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- са основание за разработване на аналитични процедури за определяне на желязо в бели и червени вина, и повърхностни води, както, и на хром – в повърхностни води и текстилни материали. Предложените аналитични процедури са прецизно охарактеризирани и валидирани чрез сертифицирани референтни материали или паралелни анализи със стандартизирани процедури.

В заключение **Изводите**, направени в последния раздел коректно съответстват на представените резултати.

Научни приноси:

Дисертационният труд представлява едно задълбочено и напълно завършено научно изследване с ясно поставени цели и задачи за тяхното постигане, добре планирани и изпълнени експерименти, задълбочен анализ на получените резултати и най-ценната част от това изследване е доказване на възможности за приложение на практика на аналитични процедури, свързани с решаване на важни аналитични задачи.

Научните приноси на дисертацията могат да бъдат класифицирани като новост за науката, а именно:

- ✚ Получаване на нови полимерни материали, отговарящи на изискванията за йонно отпечатани полимери и насоченото им приложение като сорбенти за твърдофазна екстракция. В тази връзка, считам за принос избора на лиганда бипиридил при „трапинг“ техниката за получаване на IP-Fe(II), както и конструирането на функционалния полимер с участието на 1-метилимидазол при техниката за синтезиране на повърхностно отпечатан полимер Cr(VI)-SIS.
- ✚ Новите съединения са характеризирани пълно и прецизно по отношение на състав, структура, екстракционни свойства, механизъм на екстракция, капацитет на сорбентите, кинетика на сорбционните процеси, селективност и др.. Тук, заслужава да се отбележи използването на маскиращ реактив за Fe^{3+} (NH_4F) при селективната сорбция на Fe^{2+} , както и подходящ елуент с редуционни свойства (аскорбинова киселина) при количествената десорбция на Cr(VI) като Cr^{3+} и избор на концентрационен интервал за селективната сорбция.
- ✚ Разработени са четири аналитични процедури: 1) за определяне на Fe(II)/Fe(III) в повърхностни води; 2) за определяне на форми на Fe във вино; 3) определяне на форми на Cr в повърхностни води; 4) определяне Cr(VI) в текстилни проби, като важен етап от аналитичните определения е твърдофазната екстракция с новосинтезираните сорбенти. Всяка от процедурите е характеризирана и оценена чрез съответните аналитични характеристики.
- ✚ Значимостта на получените резултати за практиката се доказва от успешното приложение Fe(II)-отпечатания сорбент в специационния анализ на желязо и както и от приложението на Cr(VI) повърхностно отпечатания сорбент за специационен

анализ на хром във води с ниска обща минерализация. Важен за практиката е и експерименталният факт, че предложените сорбенти могат да се използват многократно (50 пъти за IP-Fe(II) и 20 пъти за Cr(VI)-SIS).

Въпроси, препоръки и забележки:

Дисертационният труд е написан стегнато и ясно, а получените резултати са коментирани задълбочено и прецизно. Въпреки това, може да бъдат отбелязани и няколко несъществени терминологични грешки, например:

1. Вместо „окислително състояние” и „редокси състояние” би било по-добре да се използва „степен на окисление” на елемента.
2. „Свободни форми на двете окислителни състояния”, предвид матрицата вероятно са аква-хидроксо комплексните видове на Fe^{2+} и Fe^{3+} .
3. Твърдението, че Fe^{2+} не образува флуоридни комплекси е твърде силно, вероятно става дума за изместване на равновесия.
4. В интерпретацията на ИЧ-спектрите, стр. 59, не е коректно връзките в пиридиновия пръстен да се отбелязват като C=C и C-N, предвид локализацията на електронна плътност. В тази връзка, вероятно ивицата за функционалната група C=N, а не за C-N е отместена към по-високи честоти, съответно 1638 cm^{-1} . Това твърдение налага и въпроса защо се приема, че това високочестотно отместване, цитирам: „свидетелства за формирането на връзка между Fe(II) и лиганда при отпечатания съполимерен гел”. Така и твърдението, че ивиците при 1097 , 802 и 473 cm^{-1} се отнасят за валентните трептения на Si-O-Si, трябва да се допълни и с деформационните трептения напр. ивицата при 473 cm^{-1} .

Отбелязаните бележки не могат да променят отличното впечатление, което дисертацията създава. Представените резултати са интересни и поставят различни въпроси, например:

1. Какви са аргументите за използване на различните техники на синтез на йонно отпечатани полимери предвид природата на целевите йони и може ли техниката за повърхностно отпечатан полимер да бъде използвана за конструиране на специфичен сорбент за Fe^{3+} с подходящо избран мономер?
2. Може ли да се предвиди от сравнението Scatchard диаграмите за адсорбция на Fe(II) върху йонно отпечатания и контролния полимер от първата графика на Фиг. 18, коя от линейните зависимости се свързва със специфичната сорбция на Fe^{2+} върху IP-Fe(II) и да се оцени ефекта на неспецифичната адсорбция върху крайната целева сорбция?
3. Какви са предимствата от приложението на изтермата на Лангмюр при теоретичното характеризирание на механизма на сорбция?

Представените публикации по защитата съответстват на резултатите, обсъждани в Дисертационния труд. Публикацията, включваща синтеза и охарактеризирането на Fe^{2+} йон отпечатания полимер (Microchemical Journal) е посветена на определяне на Fe^{3+} и общото съдържание на Fe^{2+} и Fe^{3+} в проби от вино, а публикацията представяща аналитичното приложение на Cr(VI) повърхностно отпечатания сорбент (Turkish Journal of Chemistry) показва приложението му в специационния анализ на хром в повърхностни води.

Заключение: Представеният от редовен докторант Мария Митрева, дисертационен труд съдържа оригинални резултати и има научни приноси. Обемът и качеството на труда отговарят на ЗРАСРБ и на правилниците на СУ и на ФХФ. Наукометричните изисквания са изпълнени. Това ми дава основание убедено да препоръчам на научното

жури да присъди на докторант Мария Митрева образователната и научна степен „доктор” в професионално направление 4.2. „Химически науки” (Аналитична химия).

София, 13.03.2017 г.

Рецензент:.....
/доц. д-р Галина Генчева/