

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на маг.-хим. докт. **Генко Маринов Маринов**, представен за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия) от проф. дхн **Димитър Стефанов Тодоровски**

Със Заповед № РД 38-481/16.07.2018 г. на Г-н Ректора на Софийския университет „Св. Климент Охридски” съм определен за член на научното жури за защита на дисертационния труд на докт. **Генко Маринов Маринов** на тема „Получаване, разделяне и приложение на радиоактивни изотопи при изследване на съединения на редкоземни елементи” за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки.

1. Общо описание на представените материали

За участие в процедурата докторантът е представил: автобиография; копия от дипломи за висше образование (ОКС „бакалавър” и ОКС „магистър”); заповеди за зачисляване в докторантура и за удължаване на срока ѝ до 1.2.2019 г.; удостоверение за положени всички изпити съгласно индивидуалния учебен план; дисертационен труд; автореферат; копия на 2 научни публикации.

2. Кратки биографични данни за дисертанта

Образование. Г-н **Генко Маринов** е роден през 1989 г. През 2007 г. завършва ПМГ в гр. Ловеч, през 2011 г. - висше образование с ОКС „бакалавър” по специалност „Ядрена химия”, а през 2012 г. придобива ОКС „магистър” по специалност „Химия – ядрена химия”. От 1.2.2015 г. е докторант в Катедра Неорганична химия на Факултета по химия и фармация с научни ръководители проф. д-р **Мария Миланова** и доц. кхн **Дмитрий Философов**.

Трудов стаж. От април 2013 г. е младши научен сътрудник в Обединения институт за ядрени изследвания (ОИЯИ) в Дубна, където извършва научни изследвания в областта на радиохимията.

В заседанието си от 28.06.2018 г. разширен Катедрен съвет на Катедра Неорганична химия е предложил разкриване на процедура за защита на дисертационния му труд за присъждане на ОНС „Доктор”.

3. Характеристика и обща оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 120 страници, съдържа 45 фигури и 33 таблици и е структуриран в обичайните пет части (литературен обзор, цел и задачи, експериментална част, резултати и обсъждане, изводи и заключения). Цитирани са 149 литературни източника (99 от тях публикувани след 2002 г.). Дисертацията е с ясно изразен *интердисциплинарен характер – засяга проблеми на неорганичната химия и на радиохимията*.

Проведените изследвания са насочени към получаването на радиоактивни изотопи на някои елементи и приложението им за определяне на коефициентите на разпределение на голям брой нередкоземни и редкоземни елементи (РЗЕ) и установяване на възможностите за разделянето им при използване на екстракционно-хроматографски системи с вариращи състав и условия на провеждане на процеса.

Експерименталната работа е извършена в Отдела по радиохимия на Лабораторията по ядрени проблеми „Джелепов” на ОИЯИ с финансова подкрепа (за част от изследванията) от Фонда за фундаментални изследвания на Руската федерация.

Ще отбележа някои от **характерните черти на дисертационния труд**.

Тематиката на изследването засяга един колкото класически, толкова и актуален проблем на неорганичната химия и радиохимията – изследване на сорбционното поведение на редица елементи върху хроматографски смоли и установяване на възможностите и условията за разделяне на радиоактивни изотопи (РАИ) чрез прилагане на един ефективен, сравнително лесен за изпълнение и икономичен съвременен метод - екстракционната хроматография.

Оригиналният елемент на изследването е в насочването му към сравнително нови сорбционни хроматографски смоли, познати с търговските наименования UTEVA (с активен компонент дипентил пентилфосфонат) и DN (с активен компонент N,N,N',N'-тетра-п- октилдигликоламид). И двете смоли са разработени и използвани за отделяне и/или разделяне на актиноиди и възможностите им по отношение на разделянето на РЗЕ са слабо проучени. Нещо повече, предположението, че РЗЕ(III) ще имат поведение, близко до това на Ас(III), не се потвърждава.

Значимостта на получените данни за коефициентите на разпределение и факторите на разделяне и резултатите от екстракционно-хроматографските разделяния се определя от приложението им при търсенето на нови ефективни методи за разделяне на радионуклиди, проблем от съществено значение за редица области на практиката. Особен интерес представлява отделянето на РЗЕ от смеси, съдържащи актиноиди (вкл. отработено ядрено гориво). От друга страна данните могат да дадат принос за изясняване на химията на някои елементи в по-високи окислителни състояния.

Литературният обзор в дисертационната работа засяга всички страни на изследването: получаването на радиоактивни изотопи, вкл. на изотопи на РЗЕ, гама-спектрометричното им определяне, основите на екстракционните и хроматографски методи за разделяне на РЗЕ. Направен е детайлен преглед на прилаганите екстрагенти и екстракционни системи (с акцент върху потенциала на нови хроматографски смоли), както и на ефективността на използвани катионити.

Експерименталната работа се характеризира с:

- големия си обем - изследвано е поведението на голям брой нуклиди на нередкоземни и редкоземни елементи и някои актиноиди в системи, съдържащи два типа смоли и шест киселини, чиито концентрации варират в широки интервали;
- използването на многокомпонентен аналитичен метод (гама-спектрометрия), позволяващ извършването на много голямата по обем аналитична работа в изследването;
- добро познаване на проблемите, свързани с получаването/пречистването на РАИ и гама-спектрометричното им определяне (получени са около 40 радионуклида при облъчване на няколко типа мишени; подбрани са: подходящи условия на облъчване и охлаждане на мишените, свободни от пречения гама-линии, оптимално време за установяване на радиоактивно равновесие при измерване на активността на някои нуклиди);
- оценка на грешките на определените коефициенти на разпределение; някои от изследваните елементи са включени в състава на два изходни работни разтвора, за да се потвърди установената стойност на коефициента на разпределение.

Изследването е добре планирано – за изследване са подбрани елементи, чието разделяне е съществено от гледна точка на потенциалните практически важни обекти, вкл. отработено ядрено гориво, както и нередкоземни елементи, чиито радионуклиди съпътстват получаването на радионуклиди на РЗЕ.

Интерпретацията на резултатите е внимателна. Потърсени са зависимостите, различията и аналозиите в сорбционното поведение на елементите с различни йонни радиуси, в действието на различните киселини при различните им концентрации; оценява се ролята на хидролизата и комплексообразуването. Изявени са възможните равновесия в системата метален йон M^{n+} /киселина НА/лиганд L и механизмите на извличане на металните йони от

водния разтвор върху смолата. На тази основа са предложени обяснения на някои от наблюдаваните ефекти, вкл. на влиянието на силата и концентрацията на киселините.

4. Някои резултати и научни приноси на дисертационния труд

Дисертационният труд съдържа голям обем нова информация.

- Определени са **коефициентите на разпределение** при използване на смола:
 - ✓ *UTEVA* на:
 - 15 радионуклида, представители на групи 2-16 от Периодичната таблица в системи с HNO_3 , HCl и H_2SO_4 , всяка от които с 10-12 концентрации;
 - 6 РЗЕ, Ac и Th в HNO_3 , HCl , HPF_6 , HClO_4 и CCl_3COOH , всяка с по 4-9 концентрации;
 - Th (следови количества) в присъствието на големи количества Nd и Yb;
 - ✓ *DN* на 5-11 РЗЕ и Ac в системи с HCl , CH_3COOH , CCl_3COOH , $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$, всяка с до 11 концентрации, както и в HClO_4 .
- Определени са **факторите на разделяне** при използване на смола:
 - ✓ *UTEVA* за двойките:
 - {Hf-Zr, Nb-Zr, Sb-Sn/Bi, Sn-Bi} + { HNO_3 (12 концентрации)/ HCl (12 концентрации)/ H_2SO_4 },
 - {Sc-Ce/Eu/Gd/Lu/Y, Y-Lu} + { HNO_3 (9 концентрации)/ HCl (8 концентрации)},
 - {Sc-Ce/Eu/Gd/Lu/Y, Ce-Ac/Eu, Gd-Eu/Lu, Y-Lu} + HClO_4 (9 концентрации),
 - {Ce-Ac/Eu, Gd-Eu/Lu, Y-Lu} + { HPF_6 (8 концентрации)/ CCl_3COOH (4 концентрации)};
 - ✓ *DN* за двойките:
 - {Ce-Ac/Pm, Eu-Pm/Gd, Tb-Gd/Tm, Yb-Tm/Lu} + { HCl (14 концентрации)/ CH_3COOH (10 концентрации)},
 - {Ce-Pm, Eu-Pm/Gd, Tb-Gd/Tm, Yb-Tm/Lu} + CCl_3COOH (11 концентрации).
- На основата на данните за коефициентите на разпределение са планирани опитите върху **екстракционнo-хроматографските разделяния**. Приведени са съображенията за подбора на елементите, подложени на изследване и очакванията за резултатите от процедурата. Установени са възможностите за групово отделяне или индивидуално разделяне на редица елементи:
 - ✓ *Zr, Hf, Th, Ra и Ac* при използване на *UTEVA* и елуиращи разтвори на HNO_3 с различни концентрации. Резултатите са в добро съответствие с данните, получени за коефициентите на разпределение, както и с публикувани литературни данни. Постигнато е отделяне на Ac и Hf, много добро разделяне на Nb, Zr и Y и разделяне в значителна степен на Th и Zr.
 - ✓ Основната част от изследванията са насочени към екстракционнo-хроматографско разделяне на *РЗЕ и Th*:
 - Изследвани са екстракционнo-хроматографските системи **UTEVA**/(HNO_3 или CCl_3COOH). При използване на HNO_3 с различна концентрация, азотно-киселата система дава добри резултати за разделяне на леките и тежките РЗЕ. Основен и значим резултат в системата с CCl_3COOH е установената разлика в елуирането на съседните Gd и Eu (фактор на разделяне 2,8 при 0,05 М разтвор и 3,9 при 0,1 М), разлика, наблюдавана само при тази двойка съседни елементи.
 - При опитите с **DN** при вариране както на използваните като среда киселини, така и на елуиращите киселини, са намерени условия (5 М CH_3COOH като среда за внасяне на радионуклидите в колоната и 0,5 М CH_3COOH като елуент) за отделянето на Ce от групата на тежките РЗЕ, вкл. Y.

- При използване като среда на 6 М HCl и като елуиращ агент с намаляваща концентрация (от 10 до 0,1 М) се установява постепенно елуиране на леките и тежки РЗЕ, като Y се разпределя (както се очаква от йонния му радиус) сред тежките РЗЕ.

- Ниските стойности на коефициента на разпределение на Ac(III) и високите стойности за всички Ln(III) в концентрирани разтвори на HCl позволяват отделянето на Ac дори от La, с когото имат най-близки свойства. Установява се (при подходящ избор на концентрации на елуента HCl) и успешно разделяне на La, Ce и Pm до получаване на чисти фракции.

- Дисертацията прави опит да обясни наблюдаваните различия в поведението на изследваните елементи по отношение на сорбцията им върху смолите в различни киселинни системи и при елуацията им с различни по химична природа и концентрация елуенти. За целта се разглеждат **равновесията в системата метален йон M^{n+} /киселина HA/лиганд L**. Представени са равновесията при различна специфика на изследваните системи: при $[H^+] \gg [M^{n+}]$, при $n < s$, $n = s$ и $n > s$ (s - количество екстрагент, mol); дискутирани са възможните механизми и промяната им при промяна на $[H^+]$ и $[M^{n+}]$ в системата и в зависимост от силата на използваните киселини HClO₄, HPF₆, CCl₃COOH, HNO₃ и HCl. На тази основа се интерпретират резултатите за поведението на РЗЕ в системите UTEVA-киселини.

Основните приноси на дисертационния труд биха могли да се обобщят така:

1. *Обогатени са съществуващите знания за възможностите за приложение на смолите UTEVA и DN за екстракционно-хроматографско групово и индивидуално разделяне на неактиноиди.*

За първи път са получени коефициентите на разпределение на РЗЕ в система DN/HCl при ниски концентрации на HCl, както и в система DN/CH₃COOH в широк концентрационен интервал на киселината.

На основата на определените коефициенти на разпределение и фактори на разделяне и проведените експерименти за разделяне е установено, че изследваните смоли могат да се използват за екстракционно-хроматографско разделяне на някои нередкоземни елементи, за отделяне на РЗЕ от нередкоземни примеси и за получаване на индивидуални РЗЕ.

Показано е, че смолата UTEVA може да бъде използвана за очистване на актиноиди(IV) (U, Th, Pu) от примеси с ниски коефициенти на разпределение.

Намерени са условия за отделяне на РЗЕ от Ac при използването на смола DN и разтвори на HCl.

Определено е сорбционното поведение на Th върху смола UTEVA в нитратни разтвори, съдържащи големи количества Nd и Yb, проблем, имащ отношение към отделянето на РЗЕ от отработено ядрено гориво.

2. *Развити са представите за равновесията в системата „ M^{n+} -HA-L” в изследваните системи и възможните механизми на протичащите процеси.* За първи път са представени равновесията при $[H^+] \gg [M^{n+}]$

3. Чрез въвеждане в разделителна процедура използването на смолата UTEVA е усъвършенстван познатият метод за отделяне на РЗЕ от протонно-облъчена танталова мишена. Модифицираната методика позволява получаването на РЗЕ, свободни от нередкоземни примеси (Ta, W, Zr и Hf) и на ¹⁷²Hf. Следващ етап в процедурата с приложение на амониев α -хидроксиизобутират и катионит AMINEX A6 позволява получаването на индивидуални РЗЕ.

5. Публикации по дисертационния труд

Резултатите от дисертационните изследвания на системите, съдържащи UTEVA, са представени в две научни съобщения, публикувани през 2016-2017 г. във високореномираните

специализирани списания Radiochimica Acta и Solvent Extraction and Ion Exchange. Представен е и списък на пет устни и шест постерни съобщения на научни форуми в Русия, България, Италия и Финландия, представящи резултати от изследванията. Може да се очаква, че ще бъдат публикувани и други резултати от дисертационния труд.

Освен научните ръководители, съавтори на съобщенията са 5/6 колеги, което е обичайно при подобни интердисциплинарни изследвания, провеждани от международни колективи. Според мен личният принос на дисертанта е несъмнен. Това се потвърждава и от факта, че в двете публикации и в 8 от 11-те доклада той е първи автор, а в другите три доклада – втори.

6. Автореферат

Авторефератът отразява пълно и точно основните резултати, представени в дисертационния труд.

7. Някои бележки и въпроси

При използване (Таблицы 6-8) на прилагателното „специфична” към радиоактивност е необходимо посочването на масата (или на друга величина), към която е отнесена активността.

Изразът „брой молове” е некоректен.

Какъв е (ориентировъчно) броят на експериментите, при който е оценявана неопределеността на резултата (т.е. стойността на N във формулата за SD , стр. 51)?

Какви са мотивите за използването на K_d [ml/g] вместо отношение на концентрации?

Възможно ли е да се оцени чистотата и добивите на получените (примерно по процедурата, описана в § IV.5) радиоактивни препарати?

8. Лични впечатления

Имам ограничени, но най-добри лични впечатления от работата на г-н Маринов като студент във Факултета по химия и фармация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд напълно отговаря на изискванията на Критериите при придобиване на научни степени в Софийския университет за професионално направление Химически науки. Дисертационната работа е експериментално изследване на съществени за науката и практиката обекти, получен е голям обем нова, внимателно интерпретирана информация, съдържаща приноси към неорганичната химия и радиохимията на РЗЕ.

Образователните цели на докторантурата са изпълнени изцяло. Докторантът е получил задълбочени познания в редица области на неорганичната химия и радиохимията.

На основа на гореизложеното, давам положителна оценка на проведеното изследване, постигнатите резултати и научни приноси и **предлагам на научното жури да присъди на магистър-химик Генко Маринов Маринов образователната и научна степен „доктор”** по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

30.09.2018 г.

Рецензент:

проф. дхн Д. Тодоровски