

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2 Химически науки (Аналитична химия)

**Автор:** Валентин Георгиев Георгиев,

Катедра “Аналитична химия”, Факултет по химия и фармация, Софийски Университет “Св. Климент Охридски”

**Тема:** “Методи за определяне на уран във води и храни.”

**Научни ръководители:** проф. д-р Ирина Караджова, доц. д-р Иванка Дакова

**Рецензент:** Доц. Галя Генчева-Нишева, д.х., Катедра "Химия и биохимия", Факултет "Фармация", Медицински университет – Плевен

В храните и питейните вода могат да бъдат открити както естествени, така и създадени от човека радионуклиди. Тяхната консумация може да изложи хората на риск, за това е важно да се познават и контролират техните концентрации. Уранът присъства в околната среда под формата на три естествени радиоизотопа:  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , които притежават спонтанна радиоактивност с различен период на полуразпад. Химическата токсичност на урана е много висока и съответно неговото съдържание в питейни води и храни е под контрол. За повърхностни води в България е приета стойност 5  $\mu\text{g/L}$ . Определянето на такова ниско общото съдържание, както и определянето на изотопните съотношения на урана са сериозна аналитична задача, изискваща прилагане на директни аналитични методи с висока чувствителност или на методи включващи предварително концентриране и следващо инструментално измерване. В този аспект дисертационния труд на Валентин Георгиев отговаря на съвременните тенденции в аналитичната химия за достигане на все по-ниски граници на определяне, необходими за оценка на фонове съдържания на уран в околната среда. От тази гледна точка представения за рецензия дисертационен труд е актуален и има потенциално значение за практиката.

### Оценка на представените материали

Дисертацията е представена на 118 страници, съдържа 18 фигури и 28 таблици, цитирани са 129 литературни източника. Получените резултати от изследвания са

публикувани в две статии: една в *Molecules* - Q1, и една в *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences* – Q3 дисертантът е първи автор и в двете статии, което безспорно доказва неговия принос по отношение на проведените изследвания, дискусия и в оформяне на получените резултати. Резултати от дисертационния труд са докладвани на научни форуми в страната и чужбина. Представени са общо 7 постерни презентации, като една от тях е устна. Дисертантът е участвал в 3 проекта, 1 от които е докторантски и е свързан с представения дисертационен труд.

### Оценка на дисертационния труд

Валентин Георгиев представя много подробен **обзор** като разглежда постиженията на инструментални методи, радиометрични методи и методи за разделяне и концентриране с цел определяне съдържанието на уран. В първата част на обзора докторанта представя преглед на присъствието на урана в околната среда, неговата токсичност, степени на окисления и възможности за образуване на различни стабилни комплекси в зависимост от рН на средата. След което са разгледани голям брой инструментални методи за определяне на фоновы концентрации на уран, както и такива за анализ на изотопните отношения на урана.

Представени са възможностите на:

- молекулно спектрални методи: лазерна флуориметрия, спектрофотометрия, волтаперометрия,
- атомно-спектрални методи: оптично-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES)
- масспектрометрични методи: топлинно-йонизационна масспектрометрия (TIMS), мултиколекторна масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (MC-ICP-MS), тандемна масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS/MS), квадруполна масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-Q-MS).

От радиометрични методи, чието предимство е възможността за изотопен анализ на урана е разгледана алфаспектрометрията.

За всички тях са представени както предимствата, така и техните недостатъци, демонстрирани са знания и разбиране на проблемите както от теоретична така и от приложна гледна точка. Добро впечатление прави приложената в края таблица за сравнение на характеристиките на методите за анализ, която дава възможности за бърз избор на метод в зависимост от изследователската задача.

Следващата част от обзора е свързана с подробен преглед на постиженията на методите за разделяне и концентриране, чиято цел е постигане на по-добра чувствителност, селективност и точност на анализа за определянето на уран в природни обекти, като е обърнато е внимание на най-често прилаганите техники:

-течно-течна екстракция (LLE), по новата течно-течна екстракция с йонни течности и екстракция при температура на кондензация (CPE);

-твърдофазна екстракция (SPE), като са разгледани както неорганични така и органични сорбенти.

Много важна част от обзора е посветена на йонно отпечатаните полимери, които са вариант на сорбенти, и имат много висока селективност и капацитет. Техния синтез се базира на полимеризация на функционален мономер и омрежител в присъствие на шаблон (металния йон). Това дава възможност полимера да остави кухини (селективните центрове), които са специфични по размер и функционалност спрямо шаблона. Най-често използване тук полимеризационни методи са: блокова, суспензионна и емулсионна, както и утаителна (дисперсионна) полимеризация.

Направеният преглед на постиженията в съвременните изследвания е подробен и дава възможност да бъдат формулирани целите и задачите на дисертационния труд които трябва да бъдат решени.

Поставените цели включват разработване на подходящи методи за рутинно определяне на уран в широк концентрационен интервал, имащи ниски граници на определяне, които да съответстват на приетите за страната или на международно приетите допустими съдържания на уран, както и да дават възможност за определяне на фонове концентрации на уран. Методите трябва да позволяват бърз анализ на голям брой проби тъй като ще бъдат използвани за целите на мониторинга на питейни води, храни, напитки и др. Въз основа на направения задълбочен и критичен литературен обзор, както и необходимостта разработените аналитични процедури да се прилагат в лабораторната практика, са формулирани следните конкретни цели и задачи:

1. Приложение на **ICP-MS** за определяне на уран във води - питейни, повърхностни, бутилирани т.е. предназначени за пиене.

За изпълнението на тази цел трябва да се изследват и оценят на матрични пречения. За преодоляването им се прилага калибриране по метода на вътрешния стандарт, съответно е необходимо да се подбере подходящ вътрешен стандарт за коригиране на установените пречения. Приложение на разработената процедура за определяне на уран в различни типове води на територията на България.

## 2. Разработване на аналитична процедура за **селективно концентриране на уран** със следващо инструментално определяне чрез ICP-MS, ICP-OES.

Предполага решаването на следните задачи: синтез и охарактеризиране на йон-отпечатан полимер, осигуряващ висока селективност на сорбция на U(VI) йон, оценка на неговата ефективност и селективност, оптимизиране на условията за количествена сорбция/десорбция, изясняване на механизма на сорбция и разработване на аналитична процедура за твърдофазна екстракция на U(VI).

Валидиране на разработената процедури и приложението и за определяне на уран във води, вина и пчелен мед.

**Експериментална част** на дисертацията е описана задълбочено и изчерпателно. Проведена е значителна по обем експериментална робата, която е планирана внимателно, като са взети под внимание всички критични моменти. Разработени и валидирани са подходящи за приложение в лабораторните практики, аналитични методи, като за целта е използвана съвременна аналитична апаратура.

**Резултати и дискусия** – При директното определяне на U чрез ICP-MS е проведена последователна оптимизация на параметрите, формиращи сигнала, като времето за сканиране на един пик (dwell time), броя сканирания за едно измерване (scans per replicate), броя измервания за анализа на една проба (replicates per sample), както и скоростта на въвеждане на пробата (sample flow rate). Въз основа на получена калибрационна зависимост е изчислена граница на количествено определяне на U. Изследвано е влиянието на матричните компоненти във води каквито са Na, K, Ca, Mg, върху прецизността на анализа. Установено е, че високи концентрации на Ca и Mg оказват най-съществено влияние върху наклона на калибрационната права. Три елемента La, Re, Tl са изследвани като вътрешни стандарти с цел минимализиране на неблагоприятно влияние на матрицата. Като най-подходящ за целта е избран Re. В дисертацията много подробно и ясно е обосновано както матричното въздействие, така и избора на вътрешния стандарт, което говори за задълбочено изучаване и познаване на процесите в плазмата, както и начините за компенсирание на тяхното влияние. Спектрофотометрично определяне на уран е използвано като алтернативен метод за доказване на точността разработения метод. Допълнително разработения метод доказва своята надеждност в междулабораторно сравнение и анализ на сертифициран референтен материал (речна вода), след което е приложен за определяне съдържанието на уран в минерални, питейни и подземни води от различни региони в България. Оценена е неопределеността на анализа, като е съставен бюджет на неопределеността. При получените стойности за разширената относителна

неопределеност, най-голям е приносът от вътрешнолабораторната възпроизводимост, следван от лабораторното отместване на метода (Bias) и от различните лабораторни съдове.

Във връзка с изпълнението на втората цел, за селективно концентриране на уран е синтезиран нов йон-отпечатан полимер който е използван като сорбент за твърдофазна екстракция на U(VI) йони. При неговия синтез е използвана дисперсионна радикалова съполимеризация на метакрилова киселина (функционален мономер) и триметилпропан триметакрилат (омрежващ агент). За осигуряване на висока екстракционна ефективност и специфичност, изходните компоненти, от които се получава йон-отпечатания полимер трябва да бъдат правилно подбрани. Ролята на използвания лиганд е съществена тъй като образуването на хелатен комплекс с йона и стойността на стабилитетната константа на формирания комплекс оказват пряко влияние върху процеса на разпознаване в образуваните кухини. Не на последно място влияние върху афинитета и селективността на свързващите кухини оказва молното отношение между функционалния мономер и шаблона. Като шаблонен за целта е използван комплекса на U(VI) с 4-(2-пиридилазо)резорцинол. Синтезирани са няколко полимера, при които е варирано количеството на функционалния мономер, получените резултати са дали основание да се избере подходящото молно отношение за провеждане на синтеза на U(VI)-ИП. По идентичен начин, но в отсъствие на комплекса на U(VI) с 4-(2-пиридилазо)резорцинол е синтезиран контролен неотпечатан полимер (НИП). За изследване формата и морфологията на частиците на йонно отпечатания и контролния полимер е използвана сканираща електронна микроскопия (SEM). Чрез BET-анализа е определена стойността на специфичната повърхност. Добре планирани експерименти с моделни разтвори са използвани за установяване на оптималните условия за сорбция на U(VI) - рН на средата, елуиращ агент, количество сорбент, количествената сорбция в присъствие на различни катионни и анионни макрокомпоненти и др. Отделено е внимание и е изяснен сорбционния механизъм, чрез използване на два вида теоретични модела – изотермни (на Freundlich и Langmuir) и кинетични (от псевдо-първи и псевдо-втори порядък и моделът на дифузия във вътрешността на частиците). Установено е, че процесът на сорбция протича като повърхностен монослой върху хомогенни свързващи места, а скоростопределящият етап е образуването на комплекси между U(VI) йони и хелатиращ лиганд, включен в полимерната матрица. При всички изследвания получените резултати за йон-отпечатания полимер са сравнявани с контролния.

Разработена е аналитична процедура за определяне съдържанието на уран в различни типове природни води, бяло, червено вино, розе, в различни монофлорни медове и следващо ICP-OES измерване. Проведени са предварителни експерименти за оценка на възможните пречения причинени от присъствието на макрокомпонентите от тези матрици: води, вина, пчелни медове. Резултатите показват, че степента на сорбция на U(VI) остава висока (85 – 99 %) за повечето от изследваните матрици, което доказва добрата селективността на синтезирания сорбент. Степента на пречене зависи както от вида на пречещия компонент, така и от неговата концентрация, като най-сериозно пречене и понижение на аналитичния добив предизвикват  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . С цел проследяване на комбинираното действие на тези потенциалните пречещи вещества са проведени опити с минерални води от търговската мрежа с различна минерализация, от резултатите следва, че за водите с висока минерализация трябва да се прилага метода на стандартната добавка. Предложената от докторанта аналитична процедура се характеризира с ниски граници на определяне (LOQ) за уран в подземни и повърхностни води, вина и медове. Точността ѝ за водни проби е доказана чрез сравнение с резултатите получени от алфаспектрометрия, а за проби от вино и пчелен мед след предварително разлагане и измерване с ICP-MS.

### **Основни научни и научно-приложни приноси**

Докторантът е извършил значителна по обем експериментална работа, проявил е изключителна прецизност и задълбочено е интерпретирал получените резултати, а заключенията са коректни и логични. Научните приноси могат да се характеризират като нови научни резултати, с потенциално добро практическо приложение.

Авторефератът е направен съгласно изискванията и отразява правилно основните положения и научните приноси на дисертацията.

Нямам принципни критични забележки към изследванията.

В заключение считам, че по обем, качество и актуалност представения дисертационен труд и публикуваните научни съобщения напълно отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в България и правилника за неговото приложение и Правилника за развитието на академичния състав на СУ “Св. Климент Охридски”. В допълнение считам, че за периода на своето обучение Валентин Георгиев е успял да се изгради като изследовател и неговата изследователска работа и получени резултати представляват определено научно постижение, което ми дава

основание да дам положителна оценка и убедено да препоръчам на Научното жури да гласува положително за присъждането на образователната и научна степен „доктор“ на Валентин Георгиев по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Аналитична химия“

16.05. 2024 год.

Рецензент: