

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р **АЛБЕНА ДЕЧЕВА-ЧАКЪРОВА** (ИОНХ-БАН), член на научното жури
относно дисертационния труд на редовната докторантка към катедра Аналитична химия,
Факултет по химия и фармация - СУ „Св. Климент Охридски”

МАРИЯ АНГЕЛОВА МИТРЕВА

на тема: **„Йонно отпечатани полимери за определяне на Fe(II)/Fe(III) и
Cr(III)/Cr(VI)”**

представен за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 4.2 „Химически науки” (Аналитична химия)
с научни ръководители проф. д-р **ИРИНА КАРАДЖОВА** и доц. д-р **ИВАНКА ДАКОВА**

Мария Ангелова Митрева завършва висшето си образование през 2013 г. във Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Кл. Охридски”, като през 2011 г. получава бакалавърска степен по направление „Приложна неорганична химия“, а през 2013 г. – магистърска степен по „Медицинска и фармакологична биофизикохимия“. От 2014 г. до момента е редовен докторант в катедра Аналитична химия към Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Кл. Охридски” с научни ръководители проф. д-р **Ирина Караджова** и доц. д-р **Иванка Дакова** (заповед за зачисляване на редовна докторантура РД 20-115/21 януари 2014 г.) През това време **Мария Митрева** води лабораторни занятия към задължителния курс по Аналитична химия и методи за анализ на студенти от специалност Молекулярна биология и е научен консултант на три дипломни работи за придобиване на образователно-квалификационната степен Бакалавър и една дипломна работа за придобиване на образователно-квалификационната степен Магистър. Работила е в рамките на общо пет научни проекта. Владее свободно английски и испански език. Докторантката е положила и успешно издържала с отлични оценки необходимите изпити по своята програма.

В много случаи отделните химични форми на даден елемент се различават драстично по своето действие върху жизнените функции на човешкия организъм. Ето защо определянето на химични форми в различно окислително състояние на даден елемент е сериозна аналитична задача. Широко прилаганите атомно спектрални методи като оптично емисионна спектрометрия или масспектрометрия с индуктивно свързана плазма, електротермична атомноабсорбционна спектрометрия са с необходимата чувствителност за директното определяне на общите концентрации на редица елементи, но не могат да бъдат използвани за определяне на химичните им форми. Прилагането на хроматографско разделяне в комбинация с атомно спектрално измерване е скъпо за рутинен мониторинг, което налага прилагането на процедури за предварително разделяне, а в някои случаи и концентриране за определяне на отделните химични форми на елементите.

Твърдофазната екстракция (SPE) е един от най-широко използваните за тази цел методи, който се характеризира с минимална консумация на реактиви и разтворители, висок коефициент на концентриране, бърз, евтин и лесен за изпълнение. Ефективността на процедурата за SPE изцяло зависи от характеристиките на сорбента – неговата селективност и/или капацитет по отношение на целевата химична форма, кинетиката на сорбционния процес и процеса на елуиране. Йонно отпечатаните полимери представляват вариант на сорбенти с много висока селективност и капацитет. Може да бъде реализиран целенасочен синтез, чрез който да бъдат получени сорбенти с различни функционални групи, даващи възможност за селективна екстракция на точно определена химична форма на елемента.

Настоящият дисертационен труд е фокусиран върху синтеза и охарактеризирането на йонно отпечатани полимери и приложението им като ефективни сорбенти в твърдофазна екстракция на Cr(VI) и Fe(II).

Дисертацията на **Мария Митрева** е написана на 111 страници, в които са включени 15 таблици, 27 фигури и 115 цитирани литературни източници. На увода и литературната справка по състоянието на въпроса са посветени 40 страници, след което са формулирани целите и подходите за решаването им в настоящото изследване. На 3 страници са описани

използваната апаратура и реактивите, а на синтеза на сорбентите и изследванията и оптимизацията на техните екстракционни характеристики са посветени 4 страници. Следват резултатите и дискусията - общо 38 страници. Литературният обзор обхваща 115 източника, от които повече от половината са от последните няколко години.

От **литературния обзор** личи добрата литературна осведоменост на дисертанката по проблема. На базата на литературния преглед и критичния анализ на литературните данни са поставени основните **цели и задачи** на дисертационния труд.

Поставените цели включват синтез на йонно отпечатани полимери за селективно определяне на съдържанието на токсичната форма Cr(VI), която е в ниския концентрационен интервал в сравнение със съдържанието на Cr(III). Синтезираният полимер трябва да осигури и разделянето, и концентрирането на Cr(VI), както и да даде възможност за достоверно охарактеризиране на анализираната проба.

Определянето на Fe(II) и Fe(III) както във води, така и във вина изисква получаване на резултати за съдържанието и на двете форми, без да се налага трансформация между тях и без да се променя съществено рН на пробата. Целта е да се синтезира йонно отпечатан полимер, който да позволи селективното, количествено разделяне на двете форми и определянето на едната форма в ефлуата след проведената сорбция и на другата в елуата след десорбция от сорбента.

За изпълнение на така поставените цели трябва да се решат следните конкретни задачи:

- Синтез на йонно отпечатан полимер за определяне на Fe(II)/Fe(III).
- Охарактеризиране на полимера и оптимизиране на условията за селективна сорбция на Fe(II)/Fe(III), оценка на екстракционната му ефективност и селективност.
- Аналитично приложение за определяне на Fe(II)/Fe(III) във води и вина.
- Синтез на йонно отпечатан полимер за селективна сорбция на токсичната форма Cr(VI).
- Охарактеризиране на полимера, оптимизиране на условията за селективна сорбция на Cr(VI) и оценка на екстракционната ефективност и селективност на сорбента.
- Аналитично приложение за определяне на Cr(VI) във води и текстилни материали.

Експериментална част - описаните в дисертацията изследвания са проведени на високо научно ниво, задълбочено и изчерпателно. Извършени са синтези на нови сорбенти (йонно отпечатани полимери за Fe и Cr) и са охарактеризирани техният състав и структура, след което са изследвани и оптимизирани техните екстракционни характеристики. В процеса на работата по дисертационния труд докторантката е работила на съвременна аналитична апаратура и е овладяла някои инструментални аналитични методи (пламъкова и електротермична атомноабсорбционна спектрометрия, ИЧ-спектрометрия и др.), както и техники за анализ на неметалите C, H, N, S – O и ВЕТ-анализ.

Резултати и дискусия –получени са значителни по обем резултати, които могат да се обобщят по следния начин:

1. Синтезирани са два типа йонно отпечатани сорбента, характеризиращи се с висока екстракционна ефективност и селективност по отношение на отпечатания йон.

- В единия случай при синтеза е използвана т.нар. „трапинг“-техника, чрез която в полимерната матрица от поли(4-винилпиридин) се инкорпорира комплекс на бипиридил с Fe(II), осигуряващ следващото високоспецифично взаимодействие на сорбента с отпечатания йон.

- Във втория случай е използвана т.нар. техника на повърхностно отпечатване, при която върху повърхността на „ядро“ от силикагел се присажда „обвивка“ от неорганичен полимер на базата 1-(триметоксисилилпропил)-3-метилимидазолхлорид, съдържащ кухини с размер и функционалност, съответстващ на отпечатания CrO_4^{2-} .

2. Синтезите са сравнително лесни и прости за изпълнение. Получените продукти се характеризират със стабилност при съхранение, ниска себестойност и възможности за многократно приложение.

3. Синтезираните йонно отпечатани сорбенти са охарактеризирани като състав, екстракционна ефективност и селективност. Определени са оптималните химични параметри за количествена и селективна сорбция на Fe(II) (в присъствие на подходящ маскиращ агент за Fe(III)) и на Cr(VI), типът и концентрацията на елуентите за количествена десорбция. Механизмът на сорбция е изследван теоретично чрез

изотермните модели на Лангмюир и Фройндлих за Fe, а за Cr чрез Лангмюировата изотерма.

4. Fe(II)-отпечатаният сорбент е приложен успешно за специационен анализ на Fe в бели и червени вина, както и реални проби от повърхностни води. Разработени са аналитични процедури с висока ефективност и възможности за приложение в рутинната практика.

5. Cr(VI)-повърхностно отпечатаният сорбент е приложен за селективно определяне на Cr(VI) в проби от повърхностни води и текстилни материали.

Върху дисертацията са написани 2 научни труда, публикувани в реномираните международни списания *Turkish Journal of Chemistry* (IF_{2015/2016}=1.098) и *Microchemical Journal* (IF_{2015/2016}=2.893). И в двете публикации **Мария Митрева** е първи автор, което доказва съществения ѝ принос направените изследвания.

Части от дисертационния труд са докладвани на научни форуми в страната и чужбина. Представени са общо 5 доклада на научни форуми (2 устни, съответно на английски и български език, и 3 постерни).

Съдържанието на публикациите и автореферата съответства на основните положения и приноси на дисертационния труд.

Докторантката **Мария Митрева** се е справила отлично с поставените задачи. Прави впечатление добрата ѝ литературна осведоменост по проблема. Нямам никакви забележки към качествата на дисертационния труд. Особено ценен принос е възможността новосинтезираните сорбенти да могат директно бъдат приложени в практиката.

В заключение считам, че е извършено задълбочено научно изследване върху една актуална и перспективна тематика. Приносите на дисертационния труд могат да се охарактеризират като „Новост за науката” и „Обогатяване на съществуващите знания”. Дисертационният труд изпълнява изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника за приложение на закона във Факултета по

химия и фармация – СУ „Св. Климент Охридски“. Всичко това ми дава основание да подкрепя най-убедено присъждането на образователната и научна степен “доктор” по научна специалност 4.2 „Химически науки” (Аналитична химия) на **Мария Ангелова Митрева**.

06.03.2017 г.

Подпис:

Доц. д-р Албена Дечева-Чакърва