

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема „ Определяне на кислородната стехеометрия на свръхпроводими медни оксиди от вида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ”, представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор” по научната специалност 4.2. Химически науки (Аналитична химия)

на инж. Стела Иванова Георгиева – Кискинова

от доц. д-р инж. Латинка Славева Костадинова, ХТМУ – София

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Докторанката инж. Стела Георгиева е родена на 31.01.1980г. Завършила е НПМГ „ Акад. Л. Чакалов” София през 1998г. От 1998 до 2004г. е студентка в ХТМУ. През 2002г. получава бакалавърска степен инженер–химик по специалността „ОХТ”, а през 2004г. – магистърска степен по специалността „Фин органичен синтез”. През същия период е завършила успешно три специализации в ХТМУ: „ Аналитика”, „Химия на хетероциклените съединения” и „ Педагогика” (има квалификация ”Учител по общотехнически и специални учебни предмети”). От 2004г. до момента е преподавател в катедра „ Аналитична химия” на ХТМУ, съответно: асистент от 2004г. – 2007г., старши асистент от 2007г. до 2011г и гл. асистент от 2011г. Зачислена е като задочен докторант към катедра „Аналитична химия” с научен ръководител доц. д-р инж. Цветанка Неделчева на 1.03.2005г. и е отчислена с право на защита на 1.03.2009г.

Научните интереси на гл. ас. инж. Стела Георгиева са свързани със: спектрофотометричното определяне на кислородната стехеометрия на свръхпроводими материали, волтаперометрично изследване на състава и стабилността на комплексни съединения и изследване на деформируемостта на биологичните мембрани и повлияването ѝ от биологично значими фактори.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Целта на дисертационната работа е да се разработят бързи и чувствителни методи за определяне на кислородния коефициент y на свръхпроводими медни оксиди от вида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (свръхпроводими YBCO керамики) в малка маса на пробата за анализ, около 1mg, без тя да се измерва точно.

Изследваните проблеми в работата са значими по няколко причини:

- тези материали притежават сравнително висока температурна свръхпроводимост, критична температура $T_c=90\text{K}$ и имат голямо значение за бъдещето развитие на техниката;
- стойността на кислородния коефициент y , $y=6,5+\delta$ и в частност стойността на кислородния коефициент δ , $0,2\leq\delta\leq0,5$, дава информация за структурата и критичната температура на свръхпроводимите материали;
- масата на материала, отложена като тънък филм върху подложка е около 1 mg, т.е. необходими са чувствителни методи за определяне на кислородния коефициент δ ;

- YBCO свръхпроводимите керамики се синтезират и изследват в България.

Дисертационната работа е с обем 116 страници и съдържа: три раздела, основни приноси, литература и списък на публикации и участия в научни форуми.

В Раздел I на основата на 92 литературни източници е направен литературен обзор. Той съответства на темата и целта на дисертацията и съдържа: исторически преглед на видовете свръхпроводими материали и корелациите между критичната температура, структурата на материала и кислородното му съдържание; преглед на известните методи за определяне на кислородния коефициент δ в REBCO (RE – редкоземен елемент) свръхпроводими материали, свойствата на α -клатратното йод-скорбялно съединение. Особено внимание е отделено на деструктивните „мокри методи”, т.н. методи с разтваряне на пробата под инертна атмосфера. Към тази група принадлежат: йодометричните методи; спектрометричните методи с калибриране на аналитичната функция; спектрофотометричните методи без калибриране на аналитичната функция. В таблица 1.2 са систематизирани три спектрофотометрични метода с редуктор на Cu (III) йодидни йони и аналитичен сигнал – абсорбцията на комплексния йон $[I_3]^-$. Два от тях са без калибриране на аналитичната функция. И при трите метода не се изисква точно измерване на масата на пробата. Те са разработени в катедра „Аналитична химия” на ХТМУ под ръководството на доц. Неделчева.

Анализът на литературните данни и изводите от тях са дали възможност на докторантката да формулира целта и задачите на работата.

В Раздел II на дисертацията е предложен спектрофотометричен метод за определяне на кислородната стехеометрия на YBCO свръхпроводими материали чрез измерване на абсорбцията на α -клатратното йод-скорбялно съединение. С въвеждането на йод-скорбялната реакция се повишава чувствителността на метода и се отстранява недостатъкът на всички методи с редуктор йодидни йони – летливостта на йода при измерване на аналитичния сигнал.

При разработване на метода е извършена голяма по обем, добре планирана експериментална работа. Получените данни са обработени и представени в 20 таблици и на 16 фигури.

Предварителните изследвания са проведени с моделни разтвори. Направените от тях изводи имат съществено значение за изграждане на аналитичната методика и могат да бъдат обединени в следните резултати:

- избрана е концентрацията на KI, необходима за количествено протичане на окислително – редукционните реакции между Cu (II) и I⁻ и между Cu (III) и I⁻ при разлагане на пробата;
- избрана е концентрацията на скорбялата в стабилния водно-глицеринов разтвор от интервал, в който концентрацията на скорбялата и глицерина не влияят върху абсорбируемостта на йод-скорбялното съединение;
- намерени са специфичните спектрални характеристики на йод-скорбялното съединение и е проверена валидността на закона на Beer за изследваните концентрации на Cu (II);
- доказана е възможността за диференциално измерване на абсорбцията.

Експерименталните изследвания с цел намиране на аналитичните характеристики на метода са проведени по два варианта на методиката върху пет внимателно избрани YBCO образци с по-високо и по-ниско кислородно съдържание. Получените резултати за кислородния коефициент δ са обработени със статистическите методи и са анализирани от докторантката. Направените заключения пълно отразяват резултатите от изследването:

- доказано е отсъствието на системни грешки в резултатите за кислородния коефициент δ по два начина: със сравнителен метод [63] и чрез вариране на обемите от разтвора на пробата;
- резултатите за коефициента δ имат много добра прецизност $s_r \approx 2\%$ при $0,2 < \delta \leq 0,5$;
- чувствителността на метода отговаря на изискванията в поставената цел, моларната асорбируемост на йод – скорбялното съединение е достатъчно висока, $\epsilon = 1,20 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, масата на изследваната проба е малка, 1- 2mg и не е необходимо да се измерва точно;
- препоръчан е вариант на методиката, по който се получават добре възпроизводими резултати за δ при $0,2 < \delta \leq 0,5$.

В Раздел III на дисертацията са представени изследванията при разработване на спектрофотометричния метод за определяне на кислородната стехеометрия на свръхпроводими YBCO керамики с редутор Co(II). Измерваната величина е абсорбцията на комплексите Co(III)–ЕДТА и Cu(II)–ЕДТА. Получените експериментални данни и резултати за кислородния коефициент δ са систематизирани и дадени в 8 таблици и на 15 фигури.

Успешното създаване на аналитичната методика не би могло да се осъществи без теоретичните изследвания върху стабилността на комплексите на Co(III), Co(II) и Cu(II) с ЕДТА и разпределението на протонирани (MeHY) и депротонирани (MeY) комплекси в pH – интервал от 0 до 7. В същата pH – област са изчислени грешката от непълното свързване на изследваните метални йони в комплекси и условния стандартен потенциал на двойката Co(III)/Co(II) в присъствие на ЕДТА. Доказано е, че при $\text{pH} \geq 2$ в присъствие на ЕДТА нараства силата на редутора Co(II) и че се образуват и двата вида комплекси MeHY и MeY на Co(III), Co(II) и Cu(II). При $\text{pH} \geq 5$ комплексите са депротонирани, MeY и грешката от непълното свързване и на трите метални йони в комплекси е по-малка от 1%.

От предварителните експерименти с моделни разтвори са намерени спектралните характеристики на трите комплекса и е доказана валидността на закона на Beer при изследваните концентрации на Co(III) и Cu(II) за две стойности на pH 2,5 и 4,9.

Изследванията с разтваряне на YBCO образец в инертна и въздушна среда при pH 2,5 и измерване на абсорбциите при pH 4,9 потвърждават теоретичните изследвания и доказват възможността за бързо разлагане на пробата на въздух (1-2 минути). На този етап от изследванията върху реалния обект са избрани концентрациите на Co(II), ЕДТА и HCl, необходими за пълното протичане на окислително–редукционната реакция между Cu(III) в пробата и Co(II) от разтвора.

В методиката е решен един сложен аналитичен проблем: измерване на абсорбцията на комплекса Co(III)-EDTA при дължина на вълната, при която абсорбира фотони и комплексът Co(II)-EDTA . За целта е предложена интересна, нетрадиционна стратегия. Сумарната абсорбция на комплексите Co(III)-EDTA и Co(II)-EDTA се измерва спрямо сравнителен разтвор, съдържащ Co(II) в количество, еквивалентно на това в изследваната проба. При това условие са изведени уравненията за изчисляване на концентрацията на Co(III) и кислородния коефициент δ . Те не включват масата на пробата и не е необходимо точното ѝ измерване.

Аналитичните характеристики на метода са много добри. Резултатите за коефициента δ , получени при анализ на четири YBCO образци с различно кислородно съдържание по двата метода, предложени в дисертацията, показват:

- една и съща висока чувствителност, масата на пробата по метода с редуктор Co(II) е от 2 до 6mg, методът е подходящ за анализ на обемни YBCO образци;
- отсъствие на системни грешки, доказано чрез сравняване на резултатите за коефициент δ с t – критерий;
- много добра възпроизводимост, стойността на относителното стандартно отклонение, s_r , е в граници от 3% до 6%, получено от 31 резултата.

От представените резултати следва, че целта на работата е постигната. Дисертацията е много добре структурирана, ясно и стегнато написана с точно спазване на аналитичната терминология. В работата дисертантката е показала задълбочени знания в областта на спектрофотометрията, статистическата обработка на резултатите от анализа, окислително–редукционните и комплексообразователни равновесни реакции. Тя е и много добър експериментатор. Изпълнението на предложените методики изисква аналитични умения.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът е с обем 44 страници и адекватно отразява съдържанието на дисертационния труд.

4. Характеристики и оценка на приносите в дисертационния труд

Приносите в дисертационната работа на инж. Стела Георгиева са с научно–приложен характер. Разработени са два метода, които разширяват възможностите на спектрофотометрията за определяне на кислородната стехеометрия на свръхпроводими материали от вида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Първият метод използва като редуктор на Cu(III) йодидни йони. Методът има едно голямо предимство пред известните спектрофотометрични методи–висока чувствителност. Масата на анализираната проба е 1-2mg и позволява да се определя кислородната стехеометрия на свръхпроводими YBCO керамики, отложени върху ленти и подложки. При обемните образци се пести маса за анализ, те са скъпи материали. Методът е бърз, аналитичната функция не се калибрира и не се измерва точната маса на пробата.

Вторият метод се основава на редукцията на Cu(III) с Co(II). Абсорбцията на комплексите Co(III)–ЕДТА и Cu(II)–ЕДТА се измерва в един и същ разтвор. Този метод е първият за определяне на кислородния коефициент δ , по който пробата се разтваря само за 1- 2 минути във въздушна среда. Към приносите трябва да се прибави и постигнатата достатъчно висока чувствителност, масата на пробата е от 2 до 6 mg. За получаване по метода на точни и добре възпроизводими резултати голямо значение имат и първичните стандарти, използвани при калибриране на аналитичните функции.

В дисертацията е доказана приложимостта на разработените методи за определяне на кислородния коефициент δ на свръхпроводими YBCO материали с различно кислородно съдържание.

5. Мнение за публикациите на дисертантката по темата на дисертационния труд

Дисертацията на инж. Стела Георгиева е изградена на основата на три публикации. Две от тях са отпечатани, една е приета за печат:

1. T. Nedeltcheva, St. Georgieva, L. Vladimirova, A. Stoyanova - Ivanova, Talanta, 77 (2009) 1745
2. St. Georgieva, T. Nedeltcheva, JUCTM, 47 (1) (2012) 91
3. St. Georgieva, T. Nedeltcheva, L. Vladimirova, A. Stoyanova- Ivanova, CEJC- D-12- 00182R1, (2012).

Две от списанията са с IF. В две статии докторантката е първи автор, в една втори, доказателство за основния принос на инж. Стела Георгиева при изработването и подготовката на публикациите. Забелязан е един цитат на първата статия в сп. Talanta. Представени са и две резюмета по темата на дисертацията от участия в научни конференции.

Докторантката има три участия в проекти по темата на дисертационния труд: един проект от ФНИ-МОМН, ДО 02-300/2008г. и два по НИС-ХТМУ; 10411/ 2007г. и 10765/ 2010г.

Броят на статиите и списанията, в които са публикувани те, надхвърлят изискванията по чл.11, ал.4 от Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ за получаване на образователната и научна степен „доктор”.

6. Критични бележки и коментари

Нямам критични бележки и въпроси към докторантката.

7. Лични впечатления за дисертантката

Познавам инж. Стела Георгиева повече от 10 години. Тя избра Аналитичната химия за своя професия още като студентка, когато завърши специализацията по Аналитика. На всички изпити и като студентка, и като докторантка се е представяла със задълбочени знания и стремеж да си изясни в детайли аналитичните проблеми. Умее да организира времето си между преподавателската

и изследователска работа. От предзащитата на дисертационната ѝ работа и като рецензент се убедих, че тя вече е изграден аналитик и изследовател.

8. Заключение

Темата на дисертационния труд на инж. Стела Георгиева е значима за анализа на свръхпроводими YBCO материали. Задачите са изпълнени успешно, целта е постигната с редица научно-приложни приноси. Броят на публикациите на дисертантката по темата е по-голям от изискванията в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

Изложеното до тук ми дава основание да препоръчам на уважаемото научно жури да присъди на инж. Стела Иванова Георгиева – Кискинова образователната и научна степен „доктор” по научната специалност 4.2. Химически науки (Аналитична химия).

07.02.2013г.

Рецензент:

/доц. д-р инж. Латинка Костадинова/