

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

SIBIRIAN  
FEDERAL  
UNIVERSITY



СИБИРСКИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГАОУ ВПО «Сибирский  
Федеральный университет»  
Ваганов Евгений Александрович

660041, Россия, Красноярск, проспект Свободный  
телефон (391) 244-82-13, факс (391) 244-85-25  
http://www.sfu-kras.ru e-mail: office@sfu-kras.ru

№ \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

«03» декабря 2014г.

## ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертацию Опенько Виктора Владимировича  
«Новые функционализированные силикагели для сорбционно-  
спектроскопических методов определения тяжелых металлов», представленную  
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.02 – аналитическая химия.

### Актуальность работы.

Определение тяжелых металлов в природных водах является одним из основных направлений мониторинга природных и техногенных вод. При определении низких концентраций элементов используются комбинированные методы анализа, сочетающие концентрирование элементов и их последующее определение. Среди методов концентрирования наиболее эффективным является сорбционный, позволяющий сконцентрировать микрокомпоненты из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента.

Создание новых сорбентов, способных извлекать определенные ионы металлов и осуществлять их последующее определение непосредственно в фазе сорбента или в растворе после элюирования сорбированных компонентов спектроскопическими методами, является перспективным направлением. Несмотря на успехи практической реализации сорбционного

концентрирования, вопросы, связанные с поиском новых эффективных сорбентов вызывают постоянный интерес.

Для сорбционного концентрирования тяжелых металлов наиболее широко используются комплексообразующие сорбенты, различающиеся природой функциональных групп и матриц, полученные химическим или нековалентным модифицированием их поверхности.

В качестве твердых матриц данных сорбентов используются органические полимеры, оксиды металлов. Оксиды кремния (силикагели, кремнеземы и др.) выгодно отличаются от других типов матриц механической прочностью частиц, относительно высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием явления набухания и собственной окраски, а поверхностное расположение функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия.

Реализация способов получения химически модифицированных кремнезёмов для концентрирования ионов тяжелых металлов и последующего простого и надежного контроля их содержания остается важной практической задачей.

В связи с этим диссертационная работа Опенько В.В., посвященная получению сорбентов на основе силикагелей, химически модифицированных 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами, гунидилкарбазонами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов, и их применению для концентрирования и определения тяжелых металлов, является *актуальной* и представляет как научный, так и практический интерес. Актуальность подтверждается поддержкой работы РФФИ в рамках проекта № 12-03-00331-а, Минобрнаукой РФ в рамках проекта № 359 и грантом Президента РФ (МК-4160.2014.3).

Обстоятельно проработанные литературные данные по способам получения сорбентов и их применению для целей концентрирования и определения элементов позволили Опенько В.В. достаточно четко и аргументировано сформулировать цели и задачи исследования.

## Содержание работы.

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», изложена на 158 страницах машинописного текста, состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов и списка 234 используемых источников.

**Во введении** сформулированы актуальность, цель и задачи исследования.

**Литературный обзор** оставляет благоприятное впечатление, как по широкому перечню рассмотренных литературных источников, так и по последовательности изложения. Подробно и детально рассмотрены способы закрепления на поверхности силикагелей серосодержащих групп: от самых простых до весьма экзотических. На основании детального рассмотрения способов получения и применения S,N-содержащих силикагелей для целей определения элементов, автор делает вполне аргументированное заключение о перспективности использования силикагелей модифицированных тиосемикарбазидом и тиокарбазонами, а также гунилкарбазонами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов для концентрирования и определения ионов тяжелых металлов.

Литературных обзор заключается критическим рассмотрением применения химически модифицированных силикагелей в сорбционно-спектроскопических методах анализа.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов** состоит из двух смысловых частей.

В первой части (**экспериментальная часть**) перечислены используемые в работе реагенты, приборы, методики получения реагентов и их закрепления на поверхности силикагеля, проведения экспериментов по сорбции и десорбции тяжелых металлов.

Во второй части (**результаты и их обсуждение**) детально рассмотрены способы закрепления функциональных групп на поверхности силикагеля, методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота определены

характеристики исходного силикагеля, а ИК-спектроскопии - продуктов химического модифицирования.

Исследованы сорбционные характеристики силикагеля модифицированного ПАН по отношению к ионам кобальта, никеля, цинка, меди, кадмия и селективность данного сорбента по отношению к извлекаемым ионам. Оценена возможность применения сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения цинка в фазе сорбента.

На основании детального рассмотрения сорбции ртути(II) на силикагелях с функциональными группами тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов и ее десорбции с поверхности данных сорбентов разработана методика сорбционно-фотометрического определения ртути, включающая сорбцию ртути(II) из водных растворов, ее десорбцию с поверхности сорбента и определение в элюате фотометрическим методом с дитизином. Методика использована при определении ртути в морской воде и рыбе.

Проведено сравнение некоторых сорбционных характеристик синтезированных сорбентов по отношению к кобальту(II), никелю(II), цинку(II), меди(II), кадмию(II). Большое внимание соискателем уделено оценке селективности полученных сорбционных материалов в условиях конкурентной сорбции (в условиях равновесия и динамическом состоянии системы сорбент - сорбат). В диссертационной работе представлен большой объем исследований, подтверждающих возможность использования полученных функционализированных силикагелей для концентрирования Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) из растворов сложного состава в статическом и динамическом вариантах сорбции. Разработана методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения кобальта, никеля, цинка, меди, кадмия с использованием силикагеля с тиосемикарбазидными группами в сточной воде г. Краснодара.

#### **Научная новизна.**

Научная новизна состоит в предложенном способе первичной функционализации силикагеля (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом,

что позволило получить материал, содержащий глицидильную группу, позволившую в одну стадию провести ковалентное закрепление 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, тиосемикарбазида, тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов 3- и 4-гидроксibenзальдегидов. Новизна предлагаемого способа получения сорбентов подтверждена патентом РФ.

Определены оптимальные условия концентрирования ионов металлов синтезированными сорбентами и оценке возможности использования синтезированных сорбентов в сорбционно-спектроскопических методах анализа.

Обнаружено взаимное влияние компонентов при сорбции на полученных функционализированных силикагелях из растворов сложного состава, определены ряды сродства ионов металлов к функциональным группам сорбентов.

#### **Практическая значимость работы.**

Для концентрирования ионов металлов предложены эффективные химически модифицированные силикагели с функциональными группами 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, тиосемикарбазида, тиосемикарбазона и гуанилгидразонов 3- и 4-гидроксibenзальдегидов.

Предложены методики сорбционно-фотометрического определения ртути в морской воде, рыбы и сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения кобальта, никеля, цинка, меди, кадмия в сточной воде.

Предложены рекомендации по учету конкурентного влияния ионов металлов, а значениям псевдо-констант скоростей их сорбции могут использоваться как один из параметров оценки селективности полученных сорбентов в динамических условиях концентрирования.

#### **Достоверность результатов.**

Достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно хорошем уровне, а объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Примененные приборы, реактивы, а также методы исследования, в целом, адекватны

намеченной цели и задачам. Для оценки правильности полученных результатов использованы традиционные способы: проведение исследования на модельных растворах, использование метода «введено-найдено», сопоставление с данными полученными независимыми методами анализа. Полученные данные оценены по сравнению с другими известными решениями, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

### **Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе.**

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, обоснованы, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным. Разработанные методики определения ионов металлов проверены при анализе реальных объектов.

### **Значение результатов диссертации для науки и производства.**

Полученные в диссертационной работе Опенько В.В. результаты имеют теоретическое и практическое значение в области создания и исследования свойств новых сорбционных материалов на основе силикагелей, для концентрирования Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) из природных и биологических объектов и их последующего определения.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях предприятий, занимающихся контролем загрязнения природных вод: организации Госсанэпиднадзора, Госкомприроды, водоканалов, а также в санитарно-химических лабораториях промышленных предприятий металлургической и машиностроительной отрасли при определении степени загрязнения тяжелыми металлами техногенных вод. Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты работы доложены на 9 конференциях различного уровня и опубликованы в 9 тезисах докладов.

Автореферат полно раскрывает содержание диссертации.

Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена.

**К диссертационной работе имеются следующие замечания:**

1. Раздел 2.12.1.2 посвященный сорбционно-рентгенофлуоресцентному определению цинка с использованием силикагеля с функциональными группами ПАН целесообразно было перенести в раздел 2.17, в котором рассмотрена «оценка возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения» металлов «с использованием модифицированных силикагелей»

2. Исходя из содержания экспериментальной части, у автора имелся доступ к широкому перечню современного аналитического оборудования, которое в той или иной мере использовалось для различных исследований, поэтому возник ряд вопросов, ответы на которые отсутствуют в тексте диссертации:

- почему при наличии атомно-эмиссионного спектрометра контроль за распределением металлов осуществлялся фотометрическим методом с ПАН, характеризующимся узким диапазоном определяемых концентраций, что создает ряд неудобств при определении остаточной концентрации, например, при построении изотерм сорбции.

- почему для группового определения элементов после их концентрирования использовался рентгенофлуоресцентный метод. Методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения характеризуется очень высокими пределами обнаружения металлов в фазе сорбента и не позволяет определять содержание металлов на уровне ПДК для вод рыбохозяйственного и культурно-бытового назначения. Автором показана возможность количественной десорбции элементов с поверхности модифицированных силикагелей, что в

сочетании с атомно-эмиссионным определением, позволило бы достичь пределов обнаружения металлов значительно ниже ПДК.

3. Не оправдано использование рентгенофлуоресцентного метода, характеризующегося высокими пределами обнаружения (на уровне 3-5 мкг), при определении остаточной концентрации металлов в фазе сорбента для расчета степени их десорбции.

4. Не совсем корректна попытка описания полученных результатов уравнениями для изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевич. К сожалению, раздел 2.13, в котором описаны данные исследования не заканчивается выводами или заключением о применимости той или иной теории и уравнений для описания изотерм сорбции. Основные положения теорий Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевич не позволяют их использовать при описании изотерм сорбции по комплексообразующему механизму, по следующим положениям:

- обратимости сорбции при выбранных условиях;
- мономолекулярности сорбции, а именно на одном центре должна находиться только одна молекула адсорбата, что при образования комплексов стехиометрии 1:2 и более противоречит данному положению теории.

Уравнение Фрейндлиха справедливо только для интервала средних концентраций элементов. Линейные области изотермы (область Генри и область насыщения – горизонтальный участок изотермы сорбции) оказываются вне «поля зрения» эмпирического уравнения Фрейндлиха, а уравнение Дубинина-Радушкевич описывает адсорбцию по механизму капиллярной конденсации.

5. При оценке взаимного влияния элементов кинетика их сорбции не может использоваться как основной параметр, поскольку исследованные ионы металлов не являются кинетически инертными в реакциях комплексообразования (замещения лигандов). Взаимное влияние элементов, в первую очередь, определяется константами устойчивости комплексов металлов с функциональными группами сорбентов, и наиболее сильно будет проявляться



при концентрации суммы элементов сопоставимой с сорбционной емкостью сорбентов. Очевидно, что ион металла с более низкой константой устойчивости будет вытесняться из комплекса ионом металла с более высокой константой устойчивости.

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки работы.

Диссертационная работа Опенько В.В. представляет завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный материал и проработки научной новизны и практической значимости, в которой, на основании выполненных автором исследований, решены задачи получения ряда химически модифицированных силикагелей и их применения для сорбционно-спектрометрического определения тяжелых металлов в природных и техногенных водах.

По объёму, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Новые функционализированные силикагели для сорбционно-спектроскопических методов определения тяжелых металлов» отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор – Опенько Виктор Владимирович заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании научно-технического совета «Научно-исследовательского инженерного центра «Кристалл», 28 ноября 2014 года. Протокол № 2/14 от 28.11.2014 года.

Доктор химических наук,  
профессор, научно-исследовательский  
инженерный центр «Кристалл»,  
старший научный сотрудник

Лосев Владимир Николаевич



Почтовый адрес: 660041 г. Красноярск  
пр. Свободный, 79, НИИЦ «Кристалл» СФУ  
тел: +7(391)206-20-10; e-mail: losevvn@gmail.com