

Утверждаю

Проректор Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова, профессор



А.А.Федянин

2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова на диссертационную работу Зейналова Руслана Зейналовича «Полимерные комплексообразующие сорбенты на основе анионита и бисазопроизводных хромотроповой кислоты для определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Среди большого числа сорбентов, предложенных в последние годы для сорбционного концентрирования микроэлементов, особое место занимают полимерные комплексообразующие сорбенты. Наличие огромного числа органических аналитических реагентов, обширные сведения о взаимодействии их с элементами способствовали созданию комплексообразующих сорбентов с разнообразными группами. Их высокая избирательность обусловлена главным образом природой введенных функциональных групп и условиями сорбции.

Несмотря на интенсивные исследования в области сорбционного концентрирования, многие вопросы, связанные с направленным поиском новых классов эффективных сорбентов, их доступностью, стоимостью, технологичностью применения и возможностью сочетания с различными методами определения, до конца не решены. Среди различных способов получения новых сорбентов нековалентное модифицирование по ионному типу имеет преимущество перед ковалентным модифицированием по простоте синтеза, а перед импрегнированными – по

стабильности. В связи с этим диссертационная работа Зейналова Р.З., посвященная развитию теоретических и прикладных аспектов сорбционного извлечения меди, цинка, кадмия и свинца комплексообразующими сорбентами, полученными на основе анионита и несимметричных бисазопроизводных хромотроповой кислоты путем нековалентного модифицирования по ионному типу является **актуальной** и имеющей значение, в частности для расширения возможностей экологического мониторинга.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов диссертационной работы Зейналова Р.З. заключается в получении и исследовании новых сорбентов на основе промышленного анионита Amberlite IRA-400, модифицированного органическими реагентами: 3-[(4-антипирин)азо]-6-(фенилазо)-хромотроповой (Ant-Б), 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксофенил)азо]-хромотроповой (Ant-2COOH) и 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(3-сульфофенил)азо]-хромотроповой (Ant-3SO₃H) кислотами, а также в получении экспериментальных данных об особенностях сорбции меди(II) цинка(II), кадмия(II) и свинца(II) полученными новыми комплексообразующими сорбентами. Это определило новизну всех рассчитанных параметров сорбции и констант сорбционного равновесия.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что получены данные о влиянии условий модифицирования анионообменника бисазопроизводными хромотроповой кислоты. На основании этого выбраны оптимальные условия получения комплексообразующих сорбентов, способных с высокой эффективностью извлекать ионы металлов. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции изученных ионов металлов на полученных сорбентах, что вносит вклад в теорию и практику сорбционных процессов с участием полимерных комплексообразующих сорбентов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку все экспериментальные данные получены с применением современных подходов и методов, на современном оборудовании, а их интерпретация логична и последовательна.

Практическая значимость работы состоит в разработке методики группового концентрирования цинка, меди, кадмия и свинца на новом комплексообразующем сорбенте и последующем их определении в элюате методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

"Работоспособность" разработанной методики подтверждена анализом большого числа реальных образцов вод различных типов: питьевой воды, вод Каспийского моря и

воды канала. Разработанная методика апробирована и внедрена в практику гидрохимической лаборатории ФГУ «Дагводресурсы». Важно отметить, что Зейналов Р.З. выполнил большую часть исследований с использованием относительно недорогого оборудования, что делает перспективным внедрение разработанной методики в практику экологических лабораторий.

Диссертационная работа изложена на 138 страницах, содержит 49 рисунков и 30 таблиц. Она состоит из введения, обзора литературы (1 глава), главы об использованной в работе аппаратуре, технике эксперимента и объектах исследования, а также главы, посвященной изложению и обсуждению результатов, выводов, библиографического списка, включающего 193 наименования.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования.

В литературном обзоре (глава 1) приведена информация о распространении меди, цинка, кадмия и свинца в природе, причинах загрязнения ими объектов окружающей среды, их влиянии на организм человека, обсуждены особенности их сорбционного концентрирования на комплексобразующих сорбентах на неорганической и органической основе. Также рассмотрены способы получения модифицированных сорбентов, включающие ковалентное, нековалентное импрегнирование и модифицирование по ионному механизму. Обзор литературы изложен на 47 страницах, написан логично, грамотным литературным языком. Обзор заканчивается кратким заключением, констатирующим состояние вопроса и позволяющим автору сделать вывод об актуальности развитого в диссертации подхода.

Во второй главе описаны объекты исследования, оборудование, методики экспериментов и методы обработки экспериментальных данных. Методики эксперимента описаны исчерпывающе, приведенные сведения позволяют детально воспроизвести полученные в работе результаты.

Одной из самых больших по объему и важности является третья глава диссертации, посвященная установлению оптимальных условий иммобилизации трех реагентов на амберлите (рН, время, концентрация реагента, температура), исследованию устойчивости сорбентов в различных средах, изучению сорбции ионов металлов на модифицированных сорбентах.

Диссертант детально изучил особенности сорбции меди, цинка, кадмия и свинца в зависимости от времени контакта фаз, температуры и кислотности раствора; определил сорбционную емкость и подобрал условия количественной десорбции элементов, а

также количественно оценил допустимые количества сопутствующих элементов и маскирующих их веществ.

Построены изотермы сорбции в системах «реагент-анионит» и «сорбент-элемент» при различных температурах, на основании которых рассчитаны константы сорбции и термодинамические параметры сорбции; изучены кинетические характеристики сорбции реагентов и элементов. Экспериментальные данные систематизированы в виде таблицы 3-11 диссертации (табл.9 в автореферате), позволившей выбрать для последующих исследований наиболее эффективный сорбент — амберлит, модифицированный Ant-2COOH. Все эти данные являются новыми и послужили основой для разработки методики группового сорбционного концентрирования цинка, меди, кадмия и свинца.

В заключении главы приведен новый способ группового концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах. Методика метрологически охарактеризована, правильность подтверждена методом введено-найденно и сравнением с результатами, полученными независимым методом и по ряду аналитических характеристик превосходит известные методы прямого определения микроколичеств этих элементов.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений и хорошо экспериментально обоснованы в тексте диссертации. Диссертант показал хорошее владение материалом исследований, базирующееся на современных публикациях по тематике работы. Работа Зейналова Р.З. выполнена на достаточно высоком научном уровне и является законченным на определенном этапе исследованием, результаты которого изложены четко и ясно. Выводы, сделанные диссертантом, сомнений не вызывают.

Результаты исследований Зейналова Р.З. прошли широкую апробацию, они докладывались на представительных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 9 работ, включая 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых Перечнем ВАК РФ, получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение. Содержание автореферата и опубликованные работы отвечают содержанию диссертации и дают полное представление о вкладе автора, практической значимости и научной новизне работы. Тема диссертации соответствует научной специальности 02.00.02 – "Аналитическая химия".

По диссертационной работе Зейналова Р.З. имеются **следующие замечания и вопросы:**

1. В табл. 3.11 диссертации (табл. 9 автореферата) приведены данные о константах сорбционного равновесия ионов металлов на трех полученных сорбентах, из которых следует, что наименьшее значение констант наблюдается для свинца. Как объяснить тот факт, что рН-кривые зависимости сорбции свинца сдвинуты в более кислую область по сравнению с кривыми кадмия, константы сорбции для которого на порядок выше? Как правило, при сорбции ионов металлов на комплексообразующих сорбентах с увеличением константы устойчивости комплекса, сорбция начинается в более кислой области.

2. Почему на изотермах сорбции ионов металлов на модифицированных сорбентах в некоторых случаях (рис. 3.18, 3.20, 3.22, 3.24 в диссертации) отсутствуют экспериментальные точки на начальных участках изотерм, соответствующих области линейности? В этом случае при определении констант на основании построения изотерм в обратных координатах может быть допущена большая ошибка.

3. Результаты изучения зависимости сорбции от различных факторов (рис. 3 и 4 автореферата и рис. 3.12, 3.17 диссертации) лучше приводить как зависимость степени извлечения, а не концентрации металла в фазе сорбента, что реально позволит оценить эффективность процесса.

4. На стр. 106 диссертации приведена возможная структура комплекса металла и функциональной группы сорбента. Однако этот вывод сделан на основании литературных и косвенных экспериментальных данных, полученных в работе. На наш взгляд, для установления структуры можно было бы привлечь метод ИК-спектроскопии.

5. Желательно было бы привести сравнение характеристик разработанной методики с характеристиками известных методик, включающих сорбционное концентрирование.

6. Есть замечания по оформлению диссертации, встречаются опечатки и неудачные фразы. Так на стр. 45, 47 и 48 диссертации опечатки в схемах синтеза; структура комплекса, приведенная на стр. 106, некорректна, т.к. вместо атома С изображен атом N, таким образом координация с металлом как бы осуществляется через нитро-, а не через карбоксильную группу; в некоторых таблицах (табл.1 и 3 автореферата, табл. 3.2 диссертации) приведено излишнее количество значащих цифр.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают благоприятного впечатления от диссертационной работы. Полученные в диссертации результаты могут найти применение в лабораториях государственного аналитического

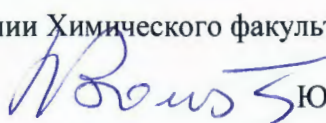
контроля и в лабораториях экологического мониторинга, в ведущих научных и учебных центрах.

На основании вышеизложенного считаем, что диссертационная работа Зейналова Руслана Зейналовича «Полимерные комплексообразующие сорбенты на основе анионита и бисазопроизводных хромotropовой кислоты для определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах» по актуальности, научной новизне, целостности и законченности исследования, практической значимости, публикациям полностью соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, и может рассматриваться как научно-квалификационная работа, представляющая теоретический и практический интерес и вносящая определенный положительный вклад в теорию действия и практику применения полимерных комплексообразующих сорбентов, а ее автор – Зейналов Руслан Зейналович – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – "Аналитическая химия".

Отзыв подготовил д.х.н., в. н. с. Тихомирова Т.И.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 9 от 12 мая 2015 г. Присутствовало на заседании 32 человека профессорско-преподавательского состава; результаты открытого голосования: "за" – 32 чел., "против" – нет, воздержавшихся – нет.

Заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
академик

 Ю.А.Золотов

Почтовый адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3

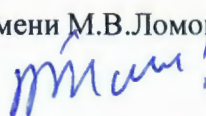
Тел. 8 (495) 939-55-64

электронная почта: zolotov@analyt.chem.msu.ru

Секретарь заседания, д.х.н., в.н.с.

 Т.И.Тихомирова

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
по научной работе, д.х.н., профессор

 В.И.Тишков