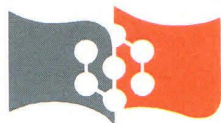


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

660041, Россия, Красноярск, проспект Свободный, 79
телефон (391) 244-82-13, факс (391) 244-86-25
<http://www.sfu-kras.ru> e-mail: office@sfu-kras.ru

№ _____
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГАОУ ВПО
«Сибирский федеральный университет»


Е.А.Ваганов

26 ноября 2015



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Даниловой Анны Валерьевны
«Силикагели с иммобилизованными азогидразонными группами для
сорбционно-спектроscopicкого определения металлов», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.02 - аналитическая химия

Оценка актуальности диссертационной работы.

Для определения низких концентраций элементов используются комбинированные методы анализа, сочетающие предварительное сорбционное концентрирование элементов и их последующее определение. Создание новых сорбентов, способных извлекать определенные ионы металлов и методик их последующего определения в растворе после элюирования сорбированных компонентов или непосредственно в фазе сорбентов спектроscopicкими методами, является перспективным направлением.

Для сорбционного концентрирования ионов металлов широко используются комплексообразующие сорбенты с ковалентно закрепленными функциональными группами.

В качестве неорганических носителей для создания комплексообразующих сорбентов широкое распространение получили оксиды кремния - кремнеземы. Производителями предлагается большой

перечень кремнеземов с различными текстурными характеристиками: фракционным составом, размерами пор, удельной поверхностью, что позволяет получать сорбционные материалы с различными свойствами. В последние годы появился большой выбор коммерческих модификаторов для химической прививки к поверхности кремнезема и интерес исследователей к разработке новых способов получения модифицированных кремнеземов неуклонно растет.

Основным фактором, влияющим на селективность сорбентов, является ковалентно закрепленная на поверхности кремнезема функциональная группа. В настоящее время практически не существует соединения, которое не может быть закреплено на поверхности кремнезема. Синтезированы и предложены сорбенты с большим разнообразием функциональных групп, в том числе, с весьма экзотическими группами - каликсаренами, краун-эфирами, фуллеренами и др.

Закрепление на поверхности кремнезема аналитических реагентов, хорошо зарекомендовавших себя в качестве комплексообразующих, и фотометрических реагентов, позволяет создать ряд высокоселективных сорбентов.

В связи с этим диссертационная работа Даниловой А.В., посвященная получению хелатообразующих силикагелей с иммобилизованными азогидразонными группами, исследованию их сорбционных характеристик по отношению к ряду ионов металлов с целью разработки методик их последующего определения является **актуальной**. Актуальность проводимой работы подтверждается грантами Президента РФ (МК-4160.2014.3) и РФФИ (№ 15-33-20128 мол_a_вед).

Объем и структура диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», изложена на 202 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы, 14 рисунков, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы из 318 источников. **Во введении** приведена актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературных данных по способам получения сорбентов на основе кремнеземов, химически модифицированных разнообразными азотсодержащими группами, и их использованию для

концентрирования цветных и тяжелых металлов и их последующего определения спектроскопическими методами.

Литературный обзор оставляет весьма благоприятное впечатление по широте и глубине охвата литературных источников.

Критическое рассмотрение опубликованных данных позволило соискателю аргументировано сделать заключение о перспективности использования силикагелей с иммобилизованными азогидразонными группами для концентрирования и определения металлов.

Во второй главе диссертации приведен перечень использованных в работе химических веществ, оборудования, методики получения сорбентов и методы исследования их характеристик: ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопия, термогравиметрический и элементный анализ.

Третья глава посвящена обсуждению результатов проведенных исследований по получению сорбентов методом химического закрепления на поверхности кремнезема различных азогидразонов по методу Рида путем их ковалентной иммобилизации по реакции диазония с фенилгидразонами салицилового, никотинового и изо-никотинового альдегида и гуанилгидразон бензальдегида. Определены характеристики химически модифицированных силикагелей и поверхностных комплексов металлов методами ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии. Описаны результаты исследования термической устойчивости разработанных сорбентов, а также определение концентрации привитых групп методом элементного анализа.

Представлены результаты исследования сорбционных характеристик шести синтезированных силикагелей, содержащих азогидразонные функциональные группы, по отношению к ионам меди(II), никеля(II), кобальта(II), кадмия(II), палладия(II). Для описания изотерм сорбции использована модель полидентатного связывания, а для описания кинетических параметров – уравнение псевдо-второго порядка. Проведена оценка возможности использования разработанных сорбентов при сорбционно-рентгенофлуоресцентном определении меди(II) в фазе сорбента. Методика была опробована на примере анализа модельных растворов, имитирующих состав морской воды. Изучена сорбция палладия(II) на предлагаемых сорбентах, разработана методика его сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения в фазе сорбента. Методика использована при определении палладия в образцах электролитических конденсаторов.

Научная новизна исследований и полученных результатов.

Научная новизна состоит в предложенном варианте синтеза силикагелей, включающем стадии ацилирования 3-аминопропилсиликагеля хлорангидридом 4-нитробензойной кислоты в присутствии триэтиламина в среде хроформа, восстановления нитрогруппы дитионитом натрия в воде и последующего диазотирования. Предложенный вариант синтеза позволяет проводить замену ацилирующего агента на хлорангидрид 3-нитробензойной кислоты и варьировать гидрозонную составляющую с использованием фенилгидразонов салицилового, никотинового и *изо*-никотинового альдегидов, гуанилгидразон бензальдегида.

Новизна разработанного способа получения сорбентов подтверждена патентом РФ № 2520099 «Способ получения сорбционного материала на основе силикагеля с иммобилизованной формазановой функциональной группой».

Определены сорбционные характеристики разработанных сорбентов по отношению к ионам металлов и рассмотрена возможность использования силикагелей с иммобилизованными азогидразонными группами в сорбционно-спектроскопических методах анализа.

Используя взаимное влияние компонентов при сорбции на полученные модифицированные силикагели из растворов сложного состава, рассчитаны коэффициенты селективности, определены ряды сродства ионов металлов к функциональным группам сорбентов, определены равновесные параметры сорбции.

Практическая значимость работы.

Предложен способ получения и синтезированные сорбенты - силикагели с иммобилизованными азогидразонными группами для концентрирования ионов металлов.

Разработаны методики сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения меди и палладия, включающие сорбционное концентрирование ионов металлов и их последующее определение непосредственно в фазе сорбента рентгенофлуоресцентным методом. Методики опробованы при анализе реальных объектов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно хорошем уровне с использованием

современных физико-химических методов исследования: ЯМР-, ЭПР-, ИК-спектроскопии. Содержание закрепленных реагентов подтверждено данными элементного анализа, а термическая устойчивость поверхностных слоев – с использованием термогравиметрического анализа. Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые реактивы, приборы и методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Для оценки правильности полученных результатов использованы традиционные способы: проведение исследований на модельных растворах, использование метода «введено-найденно». Полученные данные сопоставлены 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, 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 Даниловой А.В. результаты имеют теоретическое и практическое значение в области создания и исследования свойств новых сорбционных материалов на основе силикагелей для концентрирования Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) , Pd(II) с целью их последующего определения.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях предприятий, занимающихся контролем загрязнения природных вод, в частности, медью: организации Госсанэпиднадзора, Госкомприроды, водоканалов, а также в других санитарно-химических лабораториях промышленных предприятий металлургической и машиностроительной отрасли. Методика рентгенофлуоресцентного определения палладия может быть использована при технологическом контроле процессов переработки вторичного палладийсодержащего сырья. Результаты исследования

представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 16 тезисах докладов. Получен патент РФ № 2520099.

Автореферат полностью раскрывает содержание диссертации.

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

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Исследован вклад немодифицированной поверхности силикагеля в сорбционное извлечение исследуемых ионов металлов. Однако, необходимо было учитывать и вклад остаточных поверхностных аминогрупп, которые не были задействованы при получении азогидразонов. Как следует из таблицы 4, стр. 123 диссертации и таблицы 1, стр. 10 автореферата, исходная плотность прививки аминогрупп составляет $6,94 \text{ мкмоль/м}^2$, а плотность прививки азогидразонов – $2,39-2,88 \text{ мкмоль/м}^2$. Таким образом, остаточная концентрация первичных аминогрупп составляет порядка 4 мкмоль/м^2 .
2. На стр. 126 сделан вывод, что варьирование заместителей в положении 3,5 формазановой цепи не влияет на коэффициенты распределения Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) , Pd(II) в зависимости от pH. Но не обоснована причина этого, поскольку природа заместителей в привитой функциональной группе значительно различается.
3. Одной из задач исследования являлась «обоснование и выбор оптимальной схемы конструирования азогидразонного фрагмента». Однако ни в тексте диссертации, ни в заключении решение этой задачи не раскрыто.
4. При исследовании конкурентной сорбции в условиях когда $n_{\text{сорбат}} : n_{\text{функциональных групп}} = 1 : 1$, для объяснения наблюдаемых явлений целесообразно было бы привести сопоставление констант устойчивости комплексов Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) , Pd(II) с азогидразонами или их родственными соединениями. Полученные

ряды селективности, приведенные на стр. 133 диссертации и стр. 13 автореферата, коррелируют с константами устойчивости комплексов исследуемых металлов с некоторыми формазами и родственными соединениями, приведенными в [Martell A., Smith R.M. Critical stability constants]. Следует отметить, что в реальных условиях концентрирования микрокомпонентов, концентрация извлекаемого иона металла во много раз меньше поверхностной концентрации привитых групп и меньше концентрации сопутствующих ионов металлов. Поэтому, исходя из данных рис. 6, стр. 125-126 диссертации, при pH 6 будет наблюдаться количественное извлечение Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) всеми исследованными сорбентами.

5. В таблице 15, стр. 150 диссертации и таблице 7, стр. 17 автореферата приведен диапазон определяемых содержаний меди, как $C_{min} - C_{max}$. Однако, как следует из текстов диссертации и автореферата, приведенные в тех же таблицах значения предела обнаружения сопоставимы с C_{min} , а для сорбента Sil VI для динамического режима концентрирования предел обнаружения превышает C_{min} .
6. Имеется ряд небольших неточностей. В частности, в таблице № 1 на стр. 102 диссертации неверно указаны аналитические длин волн металлов в нм; на рисунке 12 на стр. 148 в подрисуночной подписи не указано, что приведена зависимость степени извлечения от скорости пропускания раствора.

Заключение

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Даниловой А.В. «Силикагели с иммобилизованными азогидразонными группами для сорбционно-спектроскопического определения металлов» производит благоприятное впечатление, является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, содержит большой экспериментальный материал и проработки научной новизны и практической значимости. На основании выполненных автором исследований, решены задачи получения сорбентов на основе силикагеля, химически модифицированного азогидразонными группами, и их использования для сорбционно-спектрометрического определения ионов металлов в природных водах и технологических объектах.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Силикагели с иммобилизованными азогидразонными группами для сорбционно-спектроскопического определения металлов» соответствует критериям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - Данилова Анна Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Отзыв составил старший научный сотрудник научно-исследовательской части Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», доктор химических наук, профессор Лосев Владимир Николаевич. Отзыв заслушан и обсужден на заседании расширенного научного семинара Научно-исследовательского инженерного центра «Кристалл» Сибирского федерального университета. Протокол № 2 от 25.11.2015 года.

Старший научный сотрудник,
доктор химических наук,
профессор



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