

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Есмаила Гамила Касима Мохаммеда

«Са-монтмориллонитовая глина и ее модификации для очистки вод и определения тяжелых металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 03.02.08 – экология (химические науки) и 02.00.02 – аналитическая химия.

Рост промышленного производства создает проблему качественной очистки загрязненных сточных вод от тяжелых металлов, а также контроля за их содержанием в различных типах вод.

Наиболее эффективным способом очистки природных и сточных вод является сорбция, основными преимуществами которой являются высокие степени извлечения металлов и возможность автоматизации.

В последнее время для очистки вод все большее применение находят глинистые породы, характеризующиеся значительной емкостью, химической устойчивостью, низкой стоимостью и доступностью. Сорбционная активность бентонитовых глин определяется наличием в их составе породообразующего материала – монтмориллонита. Среди большого количества разновидностей глин на основе монтмориллонита выделяется Са-монтмориллонитовая глина, которая практически не набухает в водных растворах, что позволяет использовать ее в качестве фильтрующего материала. Несомненный интерес представляет изучение возможности использования Са-монтмориллонитовой глины в качестве сорбента для концентрирования тяжелых металлов для их последующего определения. Поскольку в настоящее время в литературе работы, посвященные изучению физико-химических и сорбционных характеристик бентонитовых глин, в частности Са-монтмориллонитовой глины, немногочисленны, тема диссертационной работы является актуальной.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении структурных характеристик, фазового и химического состава природной Са-монтмориллонитовой глины, а также в совокупности новых экспериментальных данных об особенностях сорбции меди(II), цинка(II), кадмия(II) и свинца(II) из водных растворов Са-монтмориллонитовой глиной и ее модифицированными формами.

Практическая значимость работы состоит в получении эффективных сорбентов на основе природной Са-монтмориллонитовой глины для очистки вод и концентрирования тяжелых металлов из растворов для их последующего определения

и разработке сорбционно-спектроскопических методик определения меди(II), цинка(II), кадмия(II) и свинца(II) в водах различных типов с использованием полученных сорбентов.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка, 19 таблиц и список литературы, включающий 138 наименований.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В обзоре литературы анализируются известные способы концентрирования ТМ (тяжелых металлов) из природных вод и технологических растворов. Особое внимание уделено применению для этих целей природных и модифицированных минеральных сорбентов. Рассмотрены возможности комбинированных методик сорбционно-атомно-абсорбционного и твердофазно-спектроскопического определения ТМ в водах. 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. 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. Автор исследовал текстуру, фазовый и химический состав природной глины. Хотелось бы отметить комплексность проведенного исследования с привлечением широкого спектра методов анализа и изучения материалов, в том числе рентгенофазового анализа, термогравиметрии, порометрии, потенциометрии. Установлено, что «мягкая» обработка глины раствором 1М соляной кислоты приводит к увеличению содержания Са-монтмориллонита, увеличению удельной поверхности и пористости природной глины и смещению рН точки нулевого заряда поверхности.

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

В работе определены кинетические и термодинамические параметры сорбции металлов на природной глине в интервале температур 288 – 313 К. Убедительно

показано, что сорбция происходит по ионнообменному механизму с замещением, в основном, ионов кальция, натрия и магния на ионы тяжелых металлов. Все эти данные послужили основой для разработки эффективной методики группового концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах.

Определены сорбционные характеристики глины, обработанной 1М раствором соляной кислоты. Установлено, что сорбционная емкость полученного сорбента превышает емкость природной глины по всем изученным металлам в 2,8 – 2,9 раза, поэтому изучение возможности применения именно этого сорбента для очистки вод было логичным. Предложена и апробирована технологическая схема очистки хромсодержащей сточной воды производства «Завод Дагдизель». Предварительно автор изучил сорбцию из растворов, моделирующих сточную воду гальванического производства, в состав которой кроме изученных ионов металлов входят также Ni(II), Cr(III), Fe(III) и Co(II). В работе убедительно показано, что стандартный реагентный способ очистки сточной воды не обеспечивает снижения концентраций тяжелых металлов до уровня ПДК. Применение же для доочистки предложенного сорбента позволило значительно снизить содержание металлов и обеспечило очистку сточных вод по всем металлам с учетом требований ПДК.

Модифицирование носителей органическими реагентами позволяет получать новые сорбенты, которые могут быть использованы для разработки сорбционно-спектроскопических и тест-методов определения ионов металлов. Автором рассмотрена возможность модифицирования глины известными органическими реагентами, в том числе и родамином Б. В работе установлено, что «необратимо, прочно сорбировался только родамин Б» (стр.34 диссертации), поэтому именно он был выбран для дальнейших исследований. Изучена сорбция родамина Б на глине в зависимости от pH, времени контакта фаз, определена максимальная емкость сорбента по реагенту, на основании чего рекомендованы условия получения нового сорбента – глины, модифицированной родамином. Следует отметить, что сорбция реагента сопровождалась изменением окраски природной глины, причем максимум поглощения в спектре диффузного отражения родамина, иммобилизованного на глине, bathochromно сдвинут относительно максимума чистого реагента. По моему мнению, для сравнения необходимо было бы привести спектр диффузного отражения носителя – природной глины.

Установлено, что данный сорбент эффективно извлекает ионы меди(II), цинка(II), кадмия(II) и свинца(II) из водных растворов. Сорбция металлов приводит к изменению спектральных характеристик модифицированного сорбента – гипсохромному сдвигу полос поглощения, причем значения функции F линейно зависят от концентрации ионов металлов в водной фазе. На основании построения градуировочных зависимостей величин ΔF и цветметрических характеристик от концентрации металлов показано, что для определения целесообразнее использовать цветметрическую характеристику ΔE , поскольку она оказалась во много раз более чувствительной характеристикой по сравнению с функцией ΔF . На основании проведенного исследования разработана методика определения меди, цинка, кадмия и свинца в растворе, основанная на их сорбционном извлечении и последующем определении аналитов на поверхности сорбента методом спектроскопии диффузного отражения. Проблема селективного определения каждого из изученных металлов была решена добавлением соответствующих маскирующих реагентов. Методика апробирована на образцах питьевой воды. Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено» и результатами независимого метода. Необходимо отметить, что чувствительность разработанной методики превосходит известные, основанные на извлечении сорбентами, иммобилизованными различными органическими реагентами (табл.19).

Цели и задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений и хорошо экспериментально обоснованы в тексте диссертации. Диссертационная работа Есмаила Гамила Касима Мохаммеда 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.

Достоверность полученных данных подтверждена большим объемом результатов, полученных с привлечением современных физико-химических инструментальных методов.

Результаты исследований прошли широкую апробацию, они докладывались на представительных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, включая 4 статьи в журналах, включенных в Перечень ВАК РФ, получен патент РФ.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются **следующие замечания и вопросы:**

1. В работе установлено, что при иммобилизации родамина Б на глину получен новый сорбент, емкость которого увеличивается в 3,7- 7,8 раз в зависимости от природы металла. К сожалению, в работе нет данных по определению структурных характеристик этого нового сорбента, как это было сделано для природной глины и для сорбента, полученного при обработке глины соляной кислотой.
2. Установлено, что при сорбции металлов сорбентом, модифицированным родамином Б, меняются спектральные характеристики сорбента, на основании чего сделан вывод об образовании комплексов на поверхности сорбента. Возникает вопрос, как объяснить тот факт, что при сопоставлении значений емкостей по реагенту (0,22 ммоль/г) и по металлам (0,96 – 2,2 ммоль/г) на один моль реагента приходится от 4 до 10 молей металла? Считаю, что вопрос о природе образующихся соединений на сорбенте требует дополнительного изучения.
3. При сорбционном извлечении микрокомпонентов одной из основных величин, характеризующих эффективность извлечения, является коэффициент распределения, в меньшей степени – это емкость сорбента, которая более важна при использовании сорбента для очистки. Желательно было бы привести коэффициенты распределения металлов не только для сорбента, модифицированного родамином Б, но и для природной глины и глины, обработанной соляной кислотой.
4. При расчете термодинамических параметров сорбции более корректно использовать константу Ленгмюра, а не коэффициент распределения.
5. Есть замечания по оформлению диссертации, встречаются опечатки и неудачные фразы и выражения:

Так, на стр. 15 диссертации «предложен способ производства сорбента тяжелых металлов», стр. 18 «значительно *ухудшает* предел обнаружения» Стр. 49 «Анализом растворов ТМ атомно-абсорбционным методом до и после обработки сорбентом...».

У приведенных на рис.8 и 12 изотерм сорбции величина адсорбции имеет разную размерность (ммоль/г и мг/г), что затрудняет сравнение значений максимальной емкости сорбентов.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку представленной работы.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Есмаила Гамила Касима Мохаммеда «Са-монтмориллонитовая глина и ее модификации для очистки вод и определения тяжелых металлов» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует требованиям пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Есмаил Гамил Касим Мохаммед – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 03.02.08 – экология (химические науки) и 02.00.02 – аналитическая химия.

Ведущий научный сотрудник
кафедры аналитической химии
Химического факультета ФГБОУ ВО
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
доктор химических наук
Тихомирова Татьяна Ивановна

Тихомирова Т.И. Тихомирова Т.И.

Почтовый адрес:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический
факультет, кафедра аналитической
химии

Телефон:

+7 (495) 939-55-18

e-mail:

tikhomirova-tatyana@yandex.ru

11.04.2016 г

Подпись Тихомировой Т.И. удостоверяю.

Декан Химического факультета ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»,
академик РАН, профессор
Лунин Валерий Васильевич

Лунин В.В.
