

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Даниловой Анны Валерьевны "Силикагели с иммобилизованными азогидразонными группами для сорбционно-спектроскопического определения металлов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия**

На сегодняшний день сорбционные методы занимают одну из ведущих позиций среди методов разделения и концентрирования элементов и органических соединений. Широкое их распространение в аналитической химии обусловлено, прежде всего, высокой эффективностью и технологичностью сорбционного концентрирования, легкостью автоматизации, а также возможностью изменения свойств сорбентов путем варьирования модификатора их поверхности.

К настоящему времени предложено большое число сорбентов, позволяющих осуществлять сорбционное извлечение и концентрирование металлов из водных сред. Среди них сорбенты на основе кремнеземной матрицы, которые нашли широкое применение благодаря их доступности, хорошим структурным характеристикам, включая легко контролируемый размер и форму частиц, пористость, большую удельную поверхность, а также благодаря легкости модифицирования матрицы функциональными группами различной природы. Сорбенты данного типа широко используют как в России, так и за рубежом. Тем не менее, по причине повышения требований к чувствительности, точности и селективности химического анализа, которые зачастую тесно связаны с возможностями выбранного на стадии концентрирования сорбента, не ослабевают интерес к получению новых модифицированных силикагелей, обладающих заданными сорбционными характеристиками.

В связи с этим диссертационная работа А.В. Даниловой, посвященная разработке способа получения сорбционных материалов на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованными азогидразонными группами и изучению физико-химических закономерностей сорбционного концентрирования и определения тяжелых металлов с их использованием, является **актуальной** как в теоретическом, так и в практическом плане.

**Научная новизна** диссертационной работы А.В. Даниловой состоит в том, что выбраны оптимальные схемы получения и охарактеризованы новые сорбционные материалы на основе силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными фрагментами. В статических и динамических условиях изучено влияние различных факторов на сорбционное концентрирование Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) новыми комплексообразующими материалами на основе силикагеля, в том числе при конкурентной сорбции этих ионов. Получены ряды сродства ионов металлов к модифицированным силикагелям, рассчитаны

коэффициенты селективности и определены некоторые равновесные и кинетические параметры сорбции в случае проведения извлечения из одно- и многокомпонентных систем.

К наиболее интересным из указанных моментов следует отнести то, что автором изучены физико-химические особенности сорбционного поведения не только индивидуальных ионов металлов, но и их смесей, что делается нечасто. Как положительный результат данного подхода хотелось бы отметить установление факта конкурентной сорбции ионов даже при их малых концентрациях в растворе, в пределах области линейности изотерм. Этот факт весьма интересен, поскольку не поддается описанию в рамках классической теории изотерм Ленгмюра. Он может быть связан с перестроением поверхностного слоя модифицированного силикагеля в процессе сорбции аналита либо с влиянием сорбированных ионов на диффузионные или кинетические характеристики сорбции, и может, таким образом, стать отправной точкой для дальнейшего интересного исследования.

Установленные закономерности позволили грамотно обосновать условия сорбционного концентрирования ионов металлов в статическом и динамическом вариантах и успешно реализовать сочетание сорбционного концентрирования на новых химически-модифицированных силикагелях с определением некоторых металлов непосредственно на поверхности сорбента методом РФА.

**Практическая значимость** диссертации состоит в разработке способов извлечения и концентрирования  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  с использованием синтезированных сорбентов и гибридных способов определения  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Pd(II)}$  в водных средах, включающих сорбционное концентрирование с применением силикагелей с иммобилизованными азогидразонными группами и определение методом РФА непосредственно на поверхности сорбента.

Диссертационная работа изложена на 202 страницах машинописного текста, содержит 14 рисунков и 23 таблицы, состоит из введения, трех глав, включая обзор литературы, экспериментальную часть и обсуждение результатов, заключения и списка литературы.

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

В обзоре литературы (глава 1) даны общие сведения о методах получения и сорбционных характеристиках силикагелей с азотсодержащими функциональными группами, а также об их применении в аналитической химии. Автором проведена большая работа по поиску и анализу научной литературы: в диссертационной работе 318 ссылок, представлены структуры более 140 известных сорбентов. Обзор литературы на редкость

обширный – на 64 страницы экспериментальной части и обсуждения результатов приходится целых 87 страниц обзора литературы, что встречается нечасто, как правило, существует обратное соотношение.

Во второй главе дано подробное описание использованных в исследовании реагентов, аппаратуры, методик синтеза сорбентов и проведения экспериментов. Методики описаны исчерпывающе, приведенные сведения позволяют детально воспроизвести полученные в работе результаты. Автором успешно осуществлен сложный многостадийный органический синтез с целью направленного модифицирования свойств силикагеля.

В третьей главе обсуждены структурные и адсорбционные характеристики силикагелей с иммобилизованными азогидразонными группами, результаты изучения и характеристики синтезированных материалов. Внушает уважение комплексность проведенного исследования с привлечением широкого спектра методов анализа и изучения материалов: ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового и элементного анализа, порометрии. Описано исследование кинетики и термодинамики сорбции на силикагелях с иммобилизованными азогидразонными группами, в том числе в конкурентном режиме. На основании изучения особенностей сорбции из многокомпонентных смесей получены «ряды сродства» металлов по отношению к синтезированным сорбентам. Примечательно, что автор не ограничивается одними предположениями и косвенными данными о составе и структуре поверхностных комплексов – структура поверхностного комплекса Cu(II) на сорбенте, модифицированном дифенилформазаоновыми группами, подтверждена методом ЭПР.

Полученные в работе результаты, по-видимому, говорят об исключительно прочном удерживании ионов определяемых металлов на поверхности модифицированных силикагелей, что не позволяет добиться их количественного элюирования. Тем не менее, автором показана возможность гибридного сорбционно-флуориметрического определения ионов металлов непосредственно на поверхности сорбента и предложены способы определения Cu(II) и Pd(II).

Выводы диссертационной работы обоснованы. Работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных. Результаты исследований А.В. Даниловой прошли широкую апробацию. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, включая 3 статьи, 16 тезисов докладов и 1 патент РФ. Работа логично построена, написана хорошим литературным языком и тщательно вычитана на предмет ошибок и опечаток.

Тем не менее, необходимо отметить некоторые имеющиеся замечания:

1. Для физико-химической характеристики адсорбции металлов на синтезированных сорбентах опробованы различные модели – кинетические модели псевдо-первого и псевдо-

второго порядка, термодинамические модели Ленгмюра и Филиппова. Показана применимость некоторых из них. Казалось бы логичным и заманчивым завершить рассмотрение той или иной адекватной модели не только оценкой емкости сорбента, но и расчетом фундаментальных параметров адсорбции, фигурирующих в уравнениях этой модели, - констант сорбции, констант скорости сорбции, величин свободной энергии Гиббса сорбции, а из их зависимости от температуры – значений энтальпийного и энтропийного вклада, эффективной энергии активации; в рамках модели Филиппова – рассчитать среднее число функциональных групп сорбента, взаимодействующих с ионом металла. Расчет всех этих величин, на мой взгляд, не только соответствовал бы цели работы, где в качестве одной из главных задач ставится «изучение физико-химических закономерностей сорбционного концентрирования тяжелых металлов», но мог бы дополнительно пролить свет на механизмы адсорбционных процессов и более полно охарактеризовать синтезированные материалы.

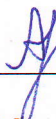
2. При рассмотрении кинетики адсорбции применены кинетические модели, выведенные в предположении, что сорбция лимитирована взаимодействием с привитыми группами модификатора. Тем не менее, хорошо известно, что существует много случаев, когда скорость-лимитирующей стадией является диффузия вещества в сорбенте. Хорошо было бы рассмотреть такой вариант и осуществить попытку описать кинетику сорбции в рамках, например, диффузионной модели Вебера-Морриса.
3. В вывод 5 диссертации, касательно оценки селективности определения Pd(II), судя по данным на стр. 155 диссертации, в перечень металлов, в отношении которых проводилось изучение селективности, можно было бы добавить ионы Mn(II) и Al(III).
4. В главе 1 на стр. 12 сказано, что в обзоре литературы представлены «данные о способах получения и применения для целей аналитической химии силикагелей с *ковалентно иммобилизованными* азотсодержащими функциональными группами», однако в некоторых случаях, например, сорбенты XXXI, LXXXV, LXXXVII, CI, CII, удерживание привитых групп производится за счет электростатических, а не ковалентных взаимодействий.
5. В работе имеются некоторые неудачные фразы, например: «... Co(II), Cu(II) и Zn(II) образуют с модифицированной поверхностью комплексы состава 1:2, а Ni(II) – 1:1.» (стр. 16); «алкилирование пикролама хлорпропил-силикагелем»; «невозможность количественно или не количественно, но с высокой воспроизводимостью, десорбировать ее <Cu(II)> с поверхности»; а также некоторые терминологические неточности, например: вместо «сорбционная емкость» лучше использовать термин «величина адсорбции», поскольку под емкостью обычно понимают максимально возможное количество вещества,

которое может поглотить сорбент, а не то, которое он поглотил к текущему моменту времени; вместо «десорбент» лучше использовать термин «элюент».

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают положительной оценки диссертации. Диссертационная работа А.В. Даниловой выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа А.В. Даниловой на тему «Силикагели с иммобилизованными азогидразонными группами для сорбционно-спектроскопического определения металлов» полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Как научно-квалификационная работа, диссертация представляет собой завершённое исследование, а ее автор Данилова Анна Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 –аналитическая химия.

Старший научный сотрудник  
кафедры аналитической химии  
Химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
кандидат химических наук  
Апяри Владимир Владимирович



Апяри В.В.

Почтовый адрес:

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

Телефон:

+7 (495) 939-46-08

e-mail:

aparyi@mail.ru

Подпись Апяри В.В. удостоверяю

Декан Химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
академик РАН, профессор  
Лунин Валерий Васильевич



Лунин В.В.