

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **Зейналова Руслана Зейналовича** на тему «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

**Актуальность работы** Сорбционное концентрирование в комбинированных схемах анализа растворов, включающих предварительное извлечение аналита и его определение в фазе сорбента или в жидком концентрате, полученном при последующей десорбции, широко используется как для снижения пределов обнаружения микроэлементов, так и для минимизации влияния матричных компонентов при их определении. Важной составной частью этого направления остается поиск новых эффективных сорбционных материалов. Одним из наиболее распространенных способов модифицирования полимерных матриц в целях изменения их физико-химических свойств и получения новых сорбционных материалов является закрепление на поверхности органических реагентов. Большинство исследователей используют соединения, применяемые в фотометрическом, комплексонометрическом или гравиметрическом анализе: в связи с этим синтез полимерных комплексообразующих сорбентов на основе анионита Amberlite IRA-400 и бисазопроизводных хромотроповой кислоты с целью создания методики концентрирования и определения низких содержаний меди (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца(II) в природных и питьевых водах является как научной, так и практической задачей.

**Новизна исследований и полученных результатов.** В ходе выполнения работы автором поставлены и решены задачи, связанные с получением 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-карбоксифенил)азо]-хромотроповой (Ant-2COOH) и 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(3-сульфофенил)азо]-хромотроповой (Ant-5SO<sub>3</sub>H) кислотами, особое внимание уделено определению оптимальных условий концентрирования меди (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II), полученными новыми хелатообразующими сорбентами.

**Практическая ценность работы** состоит в разработке методики концентрирования меди (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) из природных вод на новых полимерных хелатообразующих сорбентах и последующем их определении в элюате методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Разработанная методика апробирована и внедрена в практику гидрохимической лаборатории ФГУ «Дагводресурсы».

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 138 страницах машинной верстки, включает 49 рисунков и 30 таблиц. Список цитированных источников включает 193 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы.

Во *введении* подчеркнута актуальность проведенного исследования, сформулированы цели и задачи, положения, выносимые на защиту и составляющие научную новизну и практическую значимость работы.

В *первой главе (аналитический обзор)* представлен обзор литературы, содержащий информацию о распространении меди, цинка, кадмия и свинца в природе, обсуждены особенности их сорбционного концентрирования на хелатообразующих сорбентах на основе кремнезема, активированных углей, растительного сырья, а также синтетических органических полимерных матрицах. Рассмотрены некоторые примеры получения модифицированных сорбентов, включающие как ковалентное, так и нековалентное закрепление реагентов, а также модифицирование по ионному механизму. Обзор литературы изложен на 47 страницах. К сожалению, аналитический обзор

перегружен избыточными энциклопедическими данными. При обсуждении состояния вопроса предполагаемых исследований автором рассмотрено ограниченное количество публикаций, непосредственного относящихся к созданию и использованию в анализе сорбционных материалов на основе амберлита, о чем свидетельствует список используемых источников, описывающих данную проблематику, который включает 32 ссылки, из них 23 ссылки на отечественную литературу (публикации 1989 - 2011 гг) и 9 – на зарубежную (1997-2001 гг). Глава заканчивается компактным обобщением.

Во второй главе «Экспериментальная часть» охарактеризованы объекты исследования – описаны оборудование, методики экспериментов и методы обработки экспериментальных данных.

Третья глава посвящена рассмотрению оптимальных условий иммобилизации на амберлите 3-[(4-антипирин)азо]-6-(фенилазо)-хромотроповой (Ant-Б), 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповой (Ant-2COOH) и 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(3-сульфофенил)азо]-хромотроповой (Ant-5SO<sub>3</sub>H) кислот (рН, время, концентрация реагента). Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) и установлены оптимальные условия их сорбции и десорбции (рН, время насыщения сорбентов по элементам). Изучена селективность сорбентов по отношению к определяемым элементам. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах с использованием полученного сорбента.

**Достоверность и степень обоснованности.** Результаты исследований Зейналова Р.З. прошли апробацию, они докладывались на конференциях. По материалам диссертации опубликовано 9 работ, включая 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых Перечнем ВАК РФ,



тезисы докладов, 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. Автор в своей работе привлекает аппарат химической термодинамики, представляет расчёт  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , хотелось бы уточнить – в чем физический смысл найденных величин и почему к ним применено понятие «*условные термодинамические параметры*» (цитата) (стр. 106). ?
2. Для описания экспериментальных изотерм сорбции (далее рассчитанные величины используются для нахождения  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) в работе использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха, разработанные применительно к физической адсорбции. Насколько правомерно их использование в случае хемосорбции? Является ли рассчитанная  $K_l$  (стр. 91) в случае образования устойчивых комплексов – «*константой сорбционного равновесия*» (цитата) (стр. 92)? Возможно, стоило привести примеры и провести сопоставление с литературными аналогами.
3. Необходимо уточнить, что автор понимает под термином «*максимальное время установления равновесия*», если в п. 3.2 выбирается одна концентрационная точка  $4 \cdot 10^{-4}$  (почему именно такая?), и для нее приводится кинетическая кривая, из которой делается вывод, «*что максимальной степени сорбции реагенты достигают за 4 часа*» (цитата) (стр. 72), однако максимум степени извлечения и время равновесия – это разные величины. При построении изотерм сорбции выбрано 6 ч, а на с. 81 говорится, что из кинетической зависимости, приведенной в п 3.2, видно, что «*оптимальное время контакта фаз для трех реагентов одинаково, и с учетом небольшого запаса необходимое время модифицирования составляет не менее 60 мин при 50°C*» (цитата). Что это за характеристика и почему она столь различна?

4. Необходимо пояснить вывод на стр. 74 к таблице 3.2 – «видно, из полученных данных (табл. 3.2), рассчитанная максимальная емкость сорбента ( $G_{\infty}$ ) для Ant-Б, Ant2COOH Ant-3SO<sub>3</sub>H растет с повышением температуры» (цитата), так как статистическое различие приведенных величин максимальной емкости является не очевидным.

5. Автор утверждает, что оптимальным значением рН среды для проведения модификации является 10, «так как в этой среде модификаторы находятся в наиболее ионизированной форме, а степень сорбции остается максимальной» и подтверждает вывод рис 3.1 (стр 71). Если руководствоваться данной кривой (содержание реагента в фазе амберлита от рН ), графически представляющей в диапазоне рН 4-10 прямую, то данное утверждение не очевидно. Есть ли другие факты обосновывающие выбор данного значения рН? Учитывал ли автор, что в случае модифицирования при рН 10, происходит ионизация COOH- и OH- группы, тем самым создается возможность их взаимодействия с четвертичным основанием, содержащимся на поверхности, что, соответственно, может значительно уменьшить их координационные свойства?

6. К сожалению, на стр. 94 автор дает некорректную ссылку [191] для подтверждения вывода к главе 3.10 «Положительное значение условной энтропии сорбции, способствует комплексообразованию, и связано с разупорядочением системы – увеличением числа частиц в результате высвобождения молекул растворителя из сольватных оболочек ионов металлов и реагентов при их координации» (цитата). В статье [Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С., Овсянникова Д.В., Астапов А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. –2009. –Т. 9. –Вып.4. – С.477–498], описываются экспериментальные определения тепловых эффектов сорбции калориметрическими методами, и указывается на сложность и неоднозначность протекающих процессов на комплексах и осложнения их другими взаимодействиями – ионный обмен, образование осадка, молекулярная сорбция.

7. Имеются ли данные о сорбционной способности немодифицированного амберлита, у которого на поверхности содержатся  $\text{NR}_4^+\text{Cl}^-$  группы, по отношению к изучаемым ионам металлов при поддержании  $\text{pH} = 8$ ?

8. У сорбционного материала есть емкость, и на временную зависимость степени извлечения аналита модифицированной поверхностью, как правило, влияет его начальная концентрация. Чем обусловлен выбор начальных концентраций аналитов при изучении кинетики их сорбции?

9. К сожалению, работа не лишена многочисленных опечаток и неточностей:

– Коэффициенты распределения (стр. 26) имеют размерность мг/г, на (стр. 44) размерность для данной величины отсутствует;

– Уравнения реакций представлены в плохо читаемой форме (стр. 45, 46, 47, 48), структура комплекса (стр. 106) некорректна;

– Тезис *«В настоящий момент в продаже имеется широкий выбор модифицированных сорбентов»* (цитата) (стр. 48) сопровождается ссылкой на сборник «ИРЕА» «Методы получения химических реактивов и препаратов 1964 г.

Встречаются неудачные обороты *«прогнозируемые сорбенты»* (стр. 53), *«разграничить химические формы в зависимости от физической структуры природных вод»* (стр. 9), *«равновесные концентрации реагентов, используемых для модификации»* (стр. 57), *«природу полимерной основы делят»* (стр. 23), *«условная энтропия»* (стр. 94), *«пространственное разнесение молекул анализируемого вещества на твердой поверхности должно уменьшать межмолекулярное взаимодействие, приводящее к уменьшению интенсивности и изменению характеристик сигнала»* (стр. 21), *«условные термодинамические параметры»* (стр. 106).

В списке использованных источников в ссылке 7 неправильно указаны инициалы автора, неправильно указано название журнала в ссылках 74, 75, в ссылке 142 не указано название статьи, в ссылке 171 неверно указаны фамилии авторов.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вопросы, изложенные в диссертационной работе Зейналова Р.З., опубликованы в научной печати, в том числе в научных журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Зейналова Руслана Зейналовича «Полимерные комплексообразующие сорбенты на основе анионита и бисазопроизводных хромотроповой кислоты для определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах» по актуальности, научной новизне, законченности исследования, практической значимости, публикациям соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор – Зейналов Руслан Зейналович - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.02 – "Аналитическая химия".

канд. хим. наук, доцент кафедры  
аналитической химии  
ФГБОУ ВПО «Кубанский  
государственный университет»

*Д.Н.*

Дж.Н. Коншина

Адрес: г. 350040, г. Краснодар ул. Ставропольская, 149  
Тел: (861)2199572  
E-mail: jfox@list.ru

