

## Отзыв

официального оппонента диссертационной работы Зейналова Руслана Зейналовича «Полимерные комплексообразующие сорбенты на основе анионита и бисазопроизводных хромотропной кислоты для определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Многоэлементное определение экологически опасных ионов переходных металлов с низкими концентрациями в природных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) может быть реализовано и является корректным только в сочетании со стадией концентрирования. В этом плане весьма перспективны сорбционные методы с использованием модифицированных синтетических ионообменников, обладающих комплексообразующими свойствами. Для синтеза подобных комплекситов Зейналовым Русланом Зейналовичем предложен способ нековалентного связывания по ионному типу анионитом Amberlite IRA-400 (АМБ) бисазопроизводных хромотроповой кислоты: 3-[(4-антипирин)азо]-6-(фенилазо)-хромотроповая кислота (Ant-Б) и её производных; С-COOH-группой (в положении 2-фенилазо) (Ant-2COOH); а также с  $-SO_3H$ -группой (в положении 3-фенилазо) (Ant-3SO<sub>3</sub>H). Способ подобной модификации имеет преимущества перед импрегнированием в стабильности, а перед ковалентным связыванием – в простоте синтеза. При этом диссертант вполне обоснованно полагал, что ионообменное связывание производных хромотроповой кислоты будет осуществляться по типу ионных пар между четвертичными аммониевыми основаниями ионита и сульфогруппами сорбата  $[-N^+(CH_3)_3:-SO_3]$ .

Синтезированные комплекситы были использованы для концентрирования и последующего определения методом ААС ионов меди, цинка, кадмия, свинца в модельных растворах, питьевых и природных водах.

*Актуальность диссертационной работы* Зейналова Р.З., таким образом, связана с разработкой способа модификации анионита Амберлит-IRA-400; условий концентрирования  $Me^{2+}$  из вод различной техногенности, основанных на учёте селективности  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  в присутствии мешающих компонентов  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ; определения целевых ионов в элюатах методом ААС.

*Цель работы* (разработка эффективной методики концентрирования и определения низких содержаний ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  в водах) базируется на знании диссертантом основных положений и законов хроматографических, ионообменных процессов с участием органических ионов; установлении равновесных и кинетических характеристик при взаимодействии синтезированных комплекситов с целевыми ионами переходных металлов; разработке условий элюирования  $Me^{2+}$  (фактически регенерации комплекситов); использовании ААС – определения ионов в элюатах; выделении основами хемометрики.

Анализируя главу «Литературный обзор», следует отметить приведённые автором данные не только по общим химическим свойствам



микроэлементов, их способности к комплексообразованию, но и по источникам природного и техногенного поступления элементов в окружающую среду, их влиянию на гомеостаз в живых организмах. Кроме того, в обзоре приведены основные способы и приёмы закрепления органических модификаторов на сорбентах различного типа, что позволило диссертанту выбрать фиксацию производных хромотроповой кислоты на высокоосновном анионообменнике по ионному типу.

Во второй главе Зейналовым Р.З. подробно описаны объекты исследования; реактивы и аппаратура; методики получения данных равновесных и кинетических характеристик процессов модификации и комплексообразования в системах «сорбат-сорбент»; способы изучения устойчивости модифицированных комплексов; выбор элюента для десорбции сконцентрированных в сорбенте ионов.

В третьей главе диссертантом в отдельных разделах представлены результаты экспериментов по изучению влияния pH внешнего раствора, температуры, концентрации модификатора, времени контактирования для выбора оптимальных условий иммобилизации и устойчивости композитов в последующих аналитических определениях ионов микрокомпонентов. В основном в этих разделах представлены корректные результаты по равновесным и кинетическим параметрам сорбции ионов-модификаторов. Однако, анализ данных по расчёту термодинамических параметров с использованием констант сорбционного равновесия указывает на то, что диссертантом выбран слишком узкий интервал температур. Это в определённой мере сказалось на точности определений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и невозможности сделать однозначный вывод о большем средстве анионита к какому-то из модификаторов.

Диссертантом представлены достоверные результаты по исследованию устойчивости модифицированных сорбентов в различных средах и установлено, что из фазы анионита производные хромотроповой кислоты ацетоном, этанолом, ЭДТА не десорбируются. Последнее в дальнейшем было использовано автором для выбора условий концентрирования ионов микрокомпонентов модифицированными сорбентами.

Разделы 3.8-3.15 в диссертации отражают данные по исследованию сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  модифицированными сорбентами. Автором впервые установлена возможность участия карбоксильной группы АМБ-Ant-2-COОН-сорбента в формировании хелатных структур с ионами  $\text{Me}^{2+}$ , что позволило рекомендовать указанный сорбент для группового концентрирования ионов меди, цинка, кадмия и свинца.

Для десорбции ионов микрокомпонентов из фазы сорбента автор предложил использовать растворы ЭДТА (0,05-0,20 М), что связано с большей устойчивостью комплексов определяемых ионов с полиаминополикарбоновой кислотой по сравнению с азосоединениями, к которым относятся производные хромотроповой кислоты.

Заключительным этапом исследований диссертационной работы явилась разработка методики группового концентрирования и атомно-абсорбционного определения ионов меди, цинка, кадмия, свинца в природных и питьевых водах.



Для этого автору удалось осуществить эффективную подготовку образцов, заключающуюся в маскировке содержащихся в пробах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  фторидом калия, который образует прочные полиядерные комплексы с «жесткими» (по Пирсону) кислотами (то есть ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ). Присутствие  $\text{KF}$  позволило извлекать целевые ионы при 1000-кратном избытке  $\text{Me}^{3+}$ .

Добавление лимоннокислого натрия позволило проводить сорбцию на модифицированном анионите  $\text{Cu}^{2+}$  при 1000-кратном;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  - при 500-кратном избытке ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

Мешающее влияние ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в пробах диссертант устранял действием  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , который переводил ионы в  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_2$ , соответственно.

После подготовки осуществляется сорбционное концентрирование определяемых элементов на модифицированном анионите с последующей десорбцией целевых ионов растворами ЭДТА. Заключительной процедурой явилось определение содержания ионов меди, цинка, кадмия, свинца методом ААС.

Разработанная методика позволяет определять ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  с воспроизводимостью  $S_r=0,01-0,07$  в пробах сложного состава и понизить пределы обнаружения прямого метода на два порядка.

Научная ценность представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений и однозначно свидетельствует о высоком уровне квалификационной работы.

Работа Зейналова Р.З. прошла *достаточно полную апробацию*. Результаты эксперимента и полученные в диссертации обобщения доложены и обсуждены на 9 научных и научно-практических конференциях, в том числе на 2 Международных и 2 Всероссийских конференциях. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ; получено положительное решение по заявке на патент РФ №2013141540/05 (063708) от 10.09.2013 г.

*Личный вклад диссертанта* заключается в планировании и выполнении экспериментальных исследований: по модифицированию анионита и получению композитов; разработке условий концентрирования ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и последующего их определения методом ААС; в написании публикаций и оформлении документов по защите интеллектуальной собственности.

Диссертация Зейналова Р.З. написана хорошим литературным языком, хорошо структурирована, аккуратно оформлена. *Публикации и автореферат полностью отражают содержание* диссертации, которая соответствует паспорту научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы в ВУЗ-ах, НИИ, отраслевых лабораториях, в том числе в Московском Государственном университете, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН; Санкт-Петербургском государственном университете, Самарском Государственном университете, Уральском Государственном Лесотехническом университете, Кубанском Государственном университете, Воронежском Государственном университете, в лабораториях по контролю качества питьевой воды, природных, промывных и сточных вод.



По диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Полагаю, что «Научной новизной» не могут считаться «получение и исследование новых сорбентов», а также «изучение их комплексообразующих свойств» (стр. 6 диссертации и стр. 4 автореферата). В данном контексте правильнее говорить о тех равновесных и кинетических закономерностях модификации анионообменника и последующих процессов хелатообразования, которые получены диссертантом в «Главе III».
2. В проведенных экспериментах автором лишь фрагментарно обсуждается и не учитывается в расчётах влияние растворителя (воды) на избирательность и термодинамику поглощения анионитом Амберлит-IRA-400 модификаторов, что достаточно полно нашло подтверждение в основополагающих работах В.С. Солдатова, Г.В. Самсонова, В.Д. Копыловой и других исследователей.
3. Известно («Химическая термодинамика» Пер. с англ./Под ред. М. Джоунса. – М.: Мир, 1982), что изменение стандартной свободной энергии  $\Delta G^0 = RT \ln K_p$ , записанное в форме  $\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$ ; (ур-е 2.7 в диссертации) имеет тенденцию давать значительные экспериментальные ограничения точности определения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ , связанные с незначительной величиной (в диссертации порядка 30<sup>0</sup>С) температурного интервала, в результате чего ошибки в определении  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  становятся сильно взаимосвязанными. Поэтому представлялось целесообразным привести ошибки в определении величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в их взаимосвязи.
4. Целесообразно (когда речь идёт о схеме комплексообразования в фазе сорбента АМБ-Ant-2COOH) привести именно схему, а не только конечный фрагмент комплекса. Кроме того, в самом фрагменте имеются неточности.
5. В нумерации разделов отсутствует пункт 3.17.

Указанные замечания не влияют на общую оценку диссертационной работы Р.З. Зейналова. Главная цель и задачи исследования им достигнуты. Разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов меди, цинка, кадмия, свинца позволила с нужной воспроизводимостью ( $S_r=0,01-0,07$ ) определять целевые компоненты с концентрациями  $n \cdot 10^{-3}$  -  $n \cdot 10^{-1}$  мг/л в пробах вод сложного фонового состава и уменьшить пределы обнаружения прямых методов на два порядка.

Методика группового концентрирования и определения микроколичеств (пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию, при концентрировании из 1 л раствора составили 0,2 мкг/л для  $Cu^{2+}$ ; 0,9 мкг/л для  $Zn^{2+}$ ; 0,5 мкг/л для  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ ) в природных и питьевых водах защищена патентом РФ, апробирована и внедрена в практику гидрохимической лаборатории ФГУ «Дагводресурсы».

Несомненно, что представленная диссертация соответствует специальности 02.00.02 – Аналитическая химия по отрасли наук – «Химические науки», а именно к пунктам паспорта специальности: 2 – «Методы химического



анализа» (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, термогравиметрия и др.)

Диссертация Зейналова Руслана Зейналовича по объёму экспериментального материала, его новизне, уровню обсуждения результатов, их практическому значению соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, и может рассматриваться как завершённая научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития хроматографических методов анализа, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент

В.Ф. Селезнев

Селезнев Владимир Фёдорович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», зав. кафедрой аналитической химии.

394006, Воронеж, Университетская пл., 1, Воронежский государственный университет, химический факультет.

Тел. 8 (4732)208362

E-mail: journal@chem.vsu.ru

