

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Даниловой Анны Валерьевны

«Силикагели с иммобилизованными азогидразонными группами для сорбционно-спектроскопического определения металлов»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

При разделении, концентрировании, определении ионов металлов перспективным научным направлением является применение сорбционных материалов на основе силикагеля, содержащего хелатообразующие группы, в том числе фрагменты азогидразонов (формазанов). Успешными исследованиями в этом направлении можно считать многолетние работы сотрудников кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета, которые разработали и внедрили в аналитическую практику научно обоснованные схемы получения силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными группами и предложили способы сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных и редкоземельных металлов в случаях их индивидуального и совместного присутствия. Можно полагать, что цикл вышеназванных исследований и внедрение их в практику позволяет нам говорить о наличии научно-образовательного центра (НОЦ) в стенах Кубанского госуниверситета.

Актуальность работы заключается, во-первых, в том, что в большинстве случаев для получения композитов на основе силикагелей, содержащих формазановый фрагмент, использовались иммобилизация по ионообменному механизму и нековалентное импрегнирование. В то же время, закрепление формазанов в твердой фазе по классическому методу Рида с образованием ковалентных связей позволяет обеспечить разнообразие стабильных к температурным и химическим воздействиям материалов. Однако, обоснование и выбор оптимальных схем

«конструирования» азогидразонного фрагмента в силикагеле в настоящее время не всегда конструктивны и требуют уточнений.

Во-вторых, несомненный интерес представляет установление структуры функционально-аналитических групп на поверхности силикагеля и определения сорбционных характеристик полученных композитов по отношению к ионам металлов при их индивидуальном или совместном присутствии.

В-третьих, необходимым условием для определения ионов металлов (после их селективного концентрирования на модифицированных силикагелях) является выбор способа их сорбционно-спектроскопического определения.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (МК-4160.2014.3) и РФФИ (№ 15-33-20128 мол_а_вед) и в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ (проект 14/55т (359)) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».

Цель работы представлена диссертантом в виде двух составляющих:

1) разработка способа синтеза новых композитов на основе силикагеля с ковалентно связанными азогидразонными группами; 2) установление физико-химических закономерностей сорбционного концентрирования и определения ионов металлов с переменной валентностью, используя полученные композиты. В этом плане цель работы полностью соответствует концепции развития аналитической химии (предложенной академиком Ю.А. Золотовым), которая использует современные закономерности, открытые физиками, химиками, биологами для разработки новых и модификации существующих аналитических методов анализа.

Задачи работы практически совпадают с теми положениями, которые представлены в разделе «Актуальность» и не требуют их подробного рассмотрения.

При выполнении диссертации автор наряду с традиционными методами использовал современные физические и физико-химические методы анализа: атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой; молекулярную спектроскопию; ИК-Фурье-спектроскопию; ЯМР-спектроскопию; рентгенофлуоресцентную спектрометрию; элементный анализ; дериватографию; ЭПР-спектроскопию; хроматографию (с предварительным синтезом и установлением структурно-адсорбционных характеристик).

Анализируя отдельные главы диссертации Даниловой А.В., следует отметить подробный, систематизированный набор литературных данных по синтезу композитов на основе силикагелей, определению их физико-химических свойств, адсорбционной способности модифицированных силикагелей по отношению к ионам переходных металлов, а также описаны пути применения композитов на стадиях подготовки к анализу и непосредственно при сорбционно-спектроскопическом определении сорбентов. Считаю, что в данном контексте представленный объем **«Аналитического обзора»** вполне оправдан, так как позволил в дальнейшем автору квалифицированно оценить свои собственные исследования.

Во второй главе диссертации **«Экспериментальная часть»** даны сведения: о материалах, реактивах, использованном оборудовании; общие сведения о проведении физико-химических экспериментов и методике определения ионов металлов; способы получения формазан-содержащих силикагелей. Кроме того, во второй главе представлены способы получения сорбционных характеристик модифицированных сорбентов, в том числе группового концентрирования ионов металлов на функционализированных силикагелях в присутствии макрокомпонентов, характерных для речных и морских вод.

В третьей главе представлено десять разделов, в которых приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Прежде всего следует

отметить, что автором синтезировано и охарактеризовано шесть образцов силикагелей с модифицированными поверхностями. Данные ИК-, ЯМР-спектроскопии, термогравиметрии, элементного анализа, низкотемпературной адсорбции азота позволили подробно и достоверно охарактеризовать структурно-адсорбционные свойства модифицированных материалов. Наиболее интересные результаты получены при изучении влияния pH на сорбционную способность модифицированных силикагелей и при определении равновесных характеристик последних (разделы 3.3 и 3.4). В качестве пожелания можно рекомендовать диссертанту провести расчеты по известным в литературе формулам, которые позволяют предсказать изменение констант устойчивости комплексов Me^{2+} с азогидразонными группами сорбента, и соотнести величины условных констант устойчивости с экспериментальными данными, представленными на рис. 6.

В разделе 3.5 автором представлены исчерпывающие данные по установлению селективности в парах Cu-Ni; Cu-Co; Cu-Cd; для трехкомпонентных систем (в отсутствие ионов Cu^{2+}) и для четырехкомпонентных систем. Полученные *впервые* ряды сродства для модифицированных поверхностей силикагелей указывают, что наиболее прочные комплексы образуются с ионами Cu^{2+} , а наименее прочные – с ионами Cd^{2+} .

Значительные различия в скоростях образования комплексов для разных ионов вызвало необходимость изучения кинетики сорбции ионов переходных металлов на функционализированных материалах с целью возможности разделения сорбатов (раздел 3.6). Показана адекватность использования уравнения псевдо-второго порядка для описания кинетики сорбции Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} на модифицированных силикагелях для выбранных уровней концентрации. Автор *впервые* установил, что сорбция вышеназванных ионов на Sil I – Sil VI реализуется как конкурентный процесс. Методом ЭПР впервые установлена возможность образования

комплексов в соотношении $\text{Cu} : \text{формазан}$ как 1 : 2; и приведена предполагаемая структура образующегося комплекса с участием сразу двух функциональных групп.

Возможность десорбции аналитов, образующих хелатные комплексы с азогидразонными группами, представлена в разделе 3.7. Полученные результаты свидетельствуют о неполной регенерации модифицированных силикагелей 1М – 6М HCl ; 1М – 3М HNO_3 ; 1М и 2М растворами тиомочевины и 0,2 н. раствором ЭДТА. Это вызвало необходимость разработки способа определения ионов переходных металлов непосредственно в фазе сорбента, что и было *впервые* реализовано диссертантом с использованием сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода (разделы 3.9-3.10) для ионов Cu (II) и Pd (II) .

Следует отметить, что предложенный автором способ концентрирования Pd (II) из отходов радиоэлектроники, ювелирного лома, отработанных катализаторов является не только экологически, но и экономически привлекательным.

Обобщая диссертационные данные, можно утверждать, что к большей части полученных данных и представленных экспериментальных результатов по способам синтеза силикагелей с азотсодержащими гетероциклами, по установлению сорбционных характеристик модифицированных силикагелей, по концентрированию и выбору элюента для количественной десорбции ионов металлов, по сорбционно-рентгенофлуоресцентному определению Cu (II) и Pd (II) в фазе сорбентов вполне применим термин «*полученные впервые*».

Представленные Даниловой А.В. результаты и предложенные подходы основаны на ее глубоких знаниях по способам органического синтеза, по координационной химии, по хроматографическим и спектральным методам анализа. Научная значимость представленных в диссертации результатов однозначно свидетельствует о высоком уровне квалификационной работы и не вызывает сомнений в их достоверности.

Личный вклад соискателя заключается в разработке плана исследований; проведении экспериментов по хроматографическому концентрированию определяемых ионов Me^{2+} с последующими определениями различными спектральными методами; подготовке публикаций и оформлении патента на изобретение РФ № 2520099; в обсуждении и интерпретации результатов.

Работа Даниловой А.В. прошла необходимую **апробацию**. Результаты эксперимента, содержание и выводы диссертации отражены в 20 публикациях, в том числе в трех статьях в журналах, входящих в перечень профильных рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты диссертации обсуждены на 13 научных конференциях и симпозиумах.

Работа Даниловой А.В. написана хорошим литературным языком, отличается высоким качеством представленных графиков и схем, хорошо структурирована. Автореферат диссертации и публикации полностью отражают содержание диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Результаты диссертации могут быть использованы в исследованиях, проводимых в научно-исследовательских институтах, в ВУЗ-ах, отраслевых лабораториях, в том числе Московском, Саратовском, Казанском, Воронежском, Самарском, Красноярском государственных университетах, Уральском государственном лесотехническом университете (г. Екатеринбург), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва), Институте физической химии и электрохимии РАН (г. Москва), в лабораториях по контролю качества питьевых, природных, сточных, шахтных вод, на предприятиях по утилизации отходов радиоэлектронной промышленности. Кроме того, представленные диссертантом результаты могут использоваться в учебных курсах по хроматографии, ионному обмену, экстракции, экологическому мониторингу.

По диссертационной работе имеются замечания:

1. В разделе «Научная новизна» автор скромно умолчал о вкладе его исследований в специальность 02.00.02 – аналитическая химия. Здесь уместно было отметить предложенный способ селективного извлечения Pd (II) на модифицированных силикагелях из кислотных регенерационных растворов, содержащих $n \cdot 10^4$ -кратные мольные избытки Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III), Al(III). Кроме того, научной новизной несомненно является способ детектирования Pd (II) непосредственно в фазе сорбентов рентгенофлуоресцентным методом.
2. Весьма полезным было бы при рассмотрении условий регенерации ионов Me^{2+} различными десорбентами учитывать изменение констант устойчивости внутрисорбционных комплексов в зависимости от pH и присутствия побочных лигандов (ЭДТА, тиомочевина). Способы подобных расчетов приведены в ряде учебников.
3. Следует использовать термины «ионы переходных металлов», а не «тяжелых металлов».
4. Предполагаемую структуру комплекса Cu(II) на Sil II (рис. 10) можно было подтвердить получением ИК-спектров.

Представленная диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия, а именно пункту паспорта (по отрасли наук «Химические науки»): 2 – «Методы химического анализа (хроматография, атомная, молекулярная, рентгеновская спектроскопия, дериватография и др.)».

Диссертация Даниловой Анны Валерьевны по объему экспериментального материала, его новизне, уровню обсуждения результатов, их практическому значению соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842, и может

рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития хроматографических и спектроскопических методов анализа, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент

1.12.2015 г



В.Ф. Селеменев

Селеменев Владимир Федорович, доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», зав. кафедрой аналитической химии.

394006 Воронеж, Университетская пл., 1, Воронежский государственный университет, химический факультет. Тел. 8(473) 2208362, e-mail: journal@chem.vsu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	<i>Селеменев В.Ф.</i>
заверяю	<i>Методет Джамат</i>
	<i>Фурс</i> должность <i>01.12.2015</i>
подпись, расшифровка подписи	