

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Опенько Виктора Владимировича «Новые функционализированные силикагели для сорбционно-спектроскопических методов определения тяжелых металлов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Диссертационная работа Опенько В.В. посвящена поиску наиболее эффективных путей модификации силикагелей тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами, гуанилгидразоами 3- и 4-гидроксилбензальдегидов и применения полученных композитов для разработки сорбционно-спектроскопических методов анализа ионов Hg^{2+} ; Cd^{2+} ; Zn^{2+} (относящихся к группе 2а кислот по Льюису) и Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} (относящихся по Льюису к подгруппе 2б кислот).

Актуальность работы диссертанта прослеживается по двум параметрам: 1) Доступность силанольных реакционных центров силикагеля, способность образовывать прочную силоксановую связь с карбофункциональными триалкоксисиланами и последующая ковалентная иммобилизация с тиосемикарбазонными фрагментами хотя и позволяет предложить их для определения ионов переходных металлов, но аналитические свойства иммобилизованных реагентов существенно отличаются от их свойств в растворах. Это требует изучения физико-химических характеристик двухфазных систем «определяемое в растворе вещество-иммобилизованный на матрице реагент»; 2) Необходимость оценки конкурентного влияния ионов переходных металлов при совместном присутствии на сорбционные характеристики композитов из сложных по составу растворов.

Диссертационная работа Опенько В.В. выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00331-а), Гранта Президента РФ (МК-4160.2014.3) и в рамках проекта 359 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания (2014/75).

Целью диссертационной работы явилось разработка основ синтеза композитов на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованными функционально-аналитическими группами и установление физико-химических закономерностей сорбционного концентрирования композитами ионов переходных металлов.

Для достижения этой цели диссертантом решены следующие задачи:

- обоснование и выбор схем синтеза сорбционных материалов на основе силикагеля путём ковалентной иммобилизации на нём тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами и гуанилгидразоами 3- и 4-гидробензальдегидов и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН);

- определение структурных и адсорбционных характеристик полученных композитов;

- установление некоторых равновесных и кинетических характеристик сорбции ионов металлов, оптимизация их поглощения и оценка конкурентного влияния при совместной сорбции из сложных по составу растворов на модифицированных силикагелях;

- изучение возможности использования композитов для группового и селективного извлечения ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} из модельных растворов, а также из реальных водных сред;

- оптимизация условий динамического концентрирования Hg^{2+} на силикагеле с тиосемикарбазидом и определения ионов ртути спектроскопическим методом. Это потребовало от автора привлечения известных и разработки собственных методик с использованием современных приборов и прецизионной аппаратуры синтеза композитов; исследования количественного определения ионов переходных металлов в модифицированных силикагелях и в растворах, контактировавших с сорбентами.

Диссертация Опенько В.В. хотя и имеет традиционную структуру (состоит из «Введения», аналитического обзора литературы, экспериментальных глав, выводов, списка литературы цитируемых источников), но отличается от других диссертаций, защищающихся по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, рядом достоинств. К примеру, в литературном обзоре представлен подробный анализ имеющихся источников по модификации силикагелей, на основе чего предложена схема модификации с использованием высокореактивной глицидильной группы, последующим нуклеофильным раскрытием оксиронного цикла под действием используемых в дальнейшем функциональных группировок и получения целевых композитов. Автором отработана методика синтеза (3-глицидилоксипропил)-силикагеля и ряда сорбентов на его основе, где особо отмечается важность подготовки и активирования исходного силикагеля, а также эффективное одностадийное ковалентное закрепление 1-(2-пиридилазо)-2-нафтаола на эпокси-силикагеле в среде 1,4-диоксана и трифторметансульфоновой кислоты.

Во второй главе наиболее впечатляющим выглядит перечень используемой современной аппаратуры и уникальных приборов, используемых автором для установления физико-химических характеристик процессов «сорбции-десорбции» на композитах.

Весьма неожиданным в работе является объединение в одной главе методических разработок и обсуждения результатов эксперимента. Важными результатами, которые привели к получению композитов с тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами и гуанингидразонами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов, следует признать исследования по установлению сорбционных характеристик сорбента с иммобилизованным ПАН. Для такой системы установлены коэффициенты селективности β_i при двух конкурирующих ионов металлов,

причём для конкурирующих пар ионов, в составе которых присутствуют Zn^{2+} и Cu^{2+} , $\beta_i \geq 30$, что свидетельствует о возможности разделения в парах Zn^{2+}/Me^{2+} и Cu^{2+}/Me^{2+} (где Me^{2+} ионы Cd, Co, Ni). Однако, разделение самой пары Zn^{2+}/Cu^{2+} в выбранных условиях малоэффективно. В случае присутствия солевого фона 35 г/л увеличивается селективность композита к Zn^{2+} , и соответственно, растёт возможность достижения количественного разделения данной пары ионов. Автор успешно осуществил сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Zn^{2+} в фазе сорбента с ПАН лигандом при совместном присутствии всех исследуемых ионов металлов.

Несомненно, оригинальные результаты представлены диссертантом в разделах 2.13-2.15 по равновесно-кинетическим характеристикам « Hg^{2+} -силикагели с иммобилизованными тиосемикарбазонами и гуанилгидразами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов. На основании этих данных для концентрирования Hg^{2+} был выбран силикагель с иммобилизованным тиосемикарбазидом. На примере этого композита создан мини-концентрирующий патрон, изучены статические и динамические варианты сорбции-десорбции Hg^{2+} . Установлено, что применение в качестве десорбента 6М HCl ионов ртути является эффективным. Высокая селективность полученного композита к Hg^{2+} в присутствии других ионов и возможность практически количественной десорбции минимальными объёмами десорбента дало возможность сорбционно-спектроscopicкого определения ионов ртути с дитизоном после их десорбции с концентрирующего патрона.

Представлены зависимость аналитического сигнала от концентрации Hg^{2+} и другие метрологические характеристики определения ионов ртути предложенным методом, свидетельствующие о его эффективных аналитических возможностях. Сорбционно-спектроscopicкое определение Hg^{2+} с дитизоном возможно как в образцах морской воды, так и в образцах рыбы.

Градиентное изменение кислотности при сорбции от pH=2, при котором селективно извлекается Hg^{2+} , до pH=8 (боратный буферный раствор) позволило увеличить сорбционные возможности всех модифицированных силикагелей по отношению к Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} не только из индивидуальных растворов, но и в их смесях. Наиболее эффективным оказалось разделение этих ионов в процессе концентрирования в кинетическом режиме. При этом значения псевдо-констант скорости k_2 (г/ммоль·сек) по псевдо-второму порядку в линейной форме (когда $F_{теор.} > F_{экс.}$) каждого иона для индивидуальных растворов и в смесях ионов значительно различаются. Кроме этого происходит изменение порядка в ряду для одного и того же модифицированного силикагеля.

Полученные кинетические зависимости позволили автору реализовать динамический вариант сорбции с использованием мини-концентрирующего патрона ($m_{сорб.} = 200$ мг; внутренний диаметр 0,4 см). При скорости от 0,5 мл/мин до 2,5 мл/мин на данном патроне приводит к равномерному («количественному») извлечению всех ионов металлов. Остаточную

концентрацию ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} в элюатах устанавливали атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой, а в фазе композита-рентгенофлуоресцентной спектроскопией. При этом пределы обнаружены, рассчитанные по 3S-критерию равны 2,1; 3,7; 1,0; 2,1 мкг/(на 50 мг сорбента) для ионов Ni^{2+} ; Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} соответственно. Использование в качестве десорбента 1М и 2М раствора тиомочевины в 1М HCl ($V=5\text{мл}$) приводит к количественному извлечению всех ионов из фазы сорбента.

Подводя итоги анализа диссертационных данных, можно утверждать, что к большинству из полученных автором экспериментальных результатов по параметрам хроматографического удерживания, по степеням извлечения, по полноте десорбции и метрологическим характеристикам спектроскопических определений применим термин «впервые полученные».

Полученные результаты и предложенные подходы отличаются научной новизной, оригинальностью, практической значимостью и имеют большое значение для развития основ синтеза композитов на основе силикагелей и органических лигандов; развития хроматографических и спектральных методов анализа. Научная ценность представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений и однозначно говорит о высоком уровне квалификационной работы.

Работа Опенько В.В. прошла нужную и достаточную апробацию. Результаты эксперимента и выводы диссертации доложены и обсуждены научным сообществом на девятки Российских и Региональных конференциях. По материалам диссертации опубликовано две статьи в профильных реферируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ; материалы или тезисы докладов девяти конференций; патент на изобретение РФ №2520099; подана заявка на изобретение 2014134824 (056432).

Личный вклад автора заключается в планировании, постановке и выполнении экспериментальных исследований по синтезу композитов, хроматографическому концентрированию определяемых ионов Me^{2+} и спектральным методом их определения; в интерпретации результатов; написании статей, тезисов; выступлениях на конференциях; оформлении патентов.

Работа Опенько В.В. аккуратно оформлена, хорошо структурирована, лаконично изложена, написана хорошим литературным языком, отличается высоким качеством приведённых рисунков и графиков. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы в исследованиях, проводимых в ВУЗ-ах, научно-исследовательских институтах, отраслевых лабораториях, в том числе в Московском Государственном Университете, Саратовском Государственном Университете имени Н.Г. Чернышевского, Казанском Государственном Университете, Самарском

Государственном Университете и Самарском Аэрокосмическом Университете, Воронежском Государственном Университете и Воронежском Архитектурно-строительном Университете, Уральском Государственном Лесотехническом Университете (г. Екатеринбург), ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, в лабораториях по контролю качества питьевой воды, природных и сточных вод, для анализа рыбопродуктов, а также в учебных курсах по хроматографии, ионному обмену, мембранным процессам, экологическому мониторингу.

Несмотря на общую положительную оценку работы диссертанта, по диссертации имеются вопросы и замечания:

1. В аналитическом обзоре и списке использованных источников автором весьма скромно представлены исследования отечественных учёных В.Д. Копыловой, Ю.А. Лейкина, И.Н. Липунова, К.М. Солдадзе с соавторами, внёсшими ощутимый вклад в теорию и практику выделения ионов переходных металлов и их анализа с использованием комплексов. Кстати, на стр. 126 фамилия К.М. Солдадзе написана с ошибками.
2. Изучение влияния рН на устойчивость комплексов Me^{2+} с закреплёнными на силикагеле лигандами было бы более конкретным и продуктивным, если бы автор установил значения констант протолитизации K_a иммобилизованных группировок, способных существовать в форме катионов при низких значениях рН.
3. По тексту диссертации вместо термина «ионы металлов» автор часто употребляет термин «металл», что не соответствует химизму процессов комплексообразования.
4. Расшифровка ИК-спектров, представленная в табл. 4 явно неполная. Ведь в спектрах Sil II и Sil III наиболее представительными могут быть характеристические полосы (как и случае с тиосемикарбазидом на рис. 19). 1411 см^{-1} , 1232 см^{-1} (гуанилгидразоновые группировки), 2246 см^{-1} (соли карбозидов). Кроме того, требует обсуждения наличие в спектрах полос $3670\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ (ν_{OH} неассоциированные и ν_{OH} в ассоциатах); 1218 и $1125\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ (колебания C–OH во вторичных спиртах). Вполне вероятным, что в спектрах Sil IV и Sil V наряду с пиком в области 1660 см^{-1} , должны проявляться максимумы при $2320\text{--}2290\text{ см}^{-1}$ (C=N). К сожалению, в диссертации ИК-спектры Sil II–Sil V отсутствуют. Высказанные замечания не затрагивают сути выполненного диссертационного исследования, имеют частный характер и в некоторых позициях могут рассматриваться в качестве пожеланий при проведении дальнейших исследований и при обсуждении их результатов.

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, рентгеновская спектроскопия и др.).

Диссертация Опенько Виктора Владимировича 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

