

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Опенько Виктора Владимировича «Новые функционализованные силикагели для сорбционно-спектроскопических методов определения тяжелых металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Определение малых количеств токсичных элементов в объектах окружающей среды, питьевой воде, пищевых продуктах, по-прежнему является сложной задачей, даже при использовании современных инструментальных методов анализа. Обусловлено это недостаточной чувствительностью и селективностью инструментальных методов, трудоемкостью пробоподготовки, сложностью получения адекватных градуировочных образцов. Особое внимание аналитиков занимает совершенствование стадии пробоподготовки, так как именно с этой стадией связаны наибольшие затраты времени при проведении анализа. В связи с этим, тема диссертационной работы В.В. Опенько – разработка новых сорбентов для концентрирования ионов токсичных элементов из растворов – безусловно **является актуальной**.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, главы в которой изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов и списка цитируемой литературы (234 наименования). Материалы диссертации изложены на 158 страницах текста, включая 17 таблиц и 30 рисунков.

В обзоре литературы основное внимание автор уделяет методам синтеза и физико-химическим свойствам силикагелей, модифицированных серусодержащими функциональными группами. Подробно рассмотрены различные классы серусодержащих функциональных групп. Не менее подробно автор обсуждает особенности синтеза функционализованных сорбционных материалов на основе силикагелей. Важной частью обзора литературы также является раздел, посвященный обсуждению использования сорбционных материалов на основе силикагелей для решения конкретных аналитических задач. В рамках этого раздела автор уделяет внимание не только достоинствам, но и недостаткам предложенных ранее сорбционных материалов и методик с их использованием. Из обзора литературы автор делает вывод о том, что (с. 65) «...[несмотря на 50 лет исследований, посвященных сорбционному концентрированию элементов], ... очевидна актуальность продолжения исследований в этом направлении, обусловленная расширяющимися областями использования таких материалов в практике химического анализа». По моему мнению, столь обстоятельный и подробный обзор литературы следовало бы завершить более конкретными выводами – например, формулировками тех научных проблем, которые по-прежнему не решены в рамках этого направления.

Следующая глава работы называется «Экспериментальная часть и обсуждение результатов». В ней автор приводит как описание известных ранее методик и приемов работы, так и собственные, полученные впервые, результаты. Безусловно, не существует жестких правил разбиения материала диссертации на главы, это целиком отдано на усмотрение автора и его руководителя. Но в качестве пожелания, а не замечания, отмечу, что деление работы на отдельно «Экспериментальную часть» и отдельно «Результаты и их обсуждение» позволяет более четко выделить оригинальный, впервые полученный автором материал.

Автор приводит описание методик синтеза исходных соединений для ковалентной иммобилизации; процедуры подготовки силикагеля к иммобилизации; методик ковалентного закрепления функциональных групп на поверхности сорбентов. Следует отметить, что подробно изложены не только методики синтеза, но и методика определения количества привитых функциональных групп.

Для изучения сорбции переходных металлов на полученных сорбентах автор использует целый комплекс современных аналитических методов: рентгенофлуоресцентный анализ для определения содержания металлов в фазе сорбента; атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой – для определения остаточного содержания металлов в растворе после сорбции и в концентратах после десорбции. В некоторых случаях использовали и более простые способы определения отдельных элементов, такие как спектрофотометрия.

Раздел 2.11, в котором приведено обоснование выбора схемы синтеза сорбентов, по моему мнению, является ключевым для понимания всей диссертационной работы. В этом разделе проводится сопоставление двух принципиально разных подходов к функционализации сорбентов: сборка функциональных групп на поверхности или иммобилизация «готовых» функциональных групп. Автор совершенно справедливо отмечает, что в качестве таких «готовых» функциональных групп зачастую используют давно и хорошо изученные аналитические реагенты. Изучение того, как меняется поведение такого реагента при иммобилизации на поверхности сорбента по сравнению с его поведением в свободном виде в растворе – важная задача современной аналитической химии, и работа автора, без сомнения, вносит свой вклад в решение этой задачи.

В качестве модельного закрепляемого реагента выбрали пиридилазонафтол; провели сравнение свойств полученных сорбентов с известными аналогами. Показано, что синтезированный сорбент эффективно извлекает ионы переходных металлов при pH среды в диапазоне от 7 до 8. Следует отметить, что работать с растворами ионов металлов в таком диапазоне pH следует с осторожностью, чтобы не допускать гидролиза ионов и их потерь в виде гидроксокомплексов на стенках посуды. Однако, представленные автором данные о степенях извлечения металлов в статических и динамических условиях, демонстрируют незначительное мешающее влияние гидролиза в предложенных сорбционных системах.

В ходе дальнейшей работы автор получает и использует для концентрирования ионов металлов ряд других сорбентов на основе силикагелей с ковалентно привитыми тиосемикарбазонами и другими серусодержащими реагентами. Эффективность этих сорбционных материалов также подтверждена в статических и динамических условиях концентрирования.

На с. 115 автор делает предположение, что «селективность полученных материалов [к различным ионам металлов] можно повысить за счет разделения компонентов смеси в потоке». Рассуждения о повышении селективности сорбционного концентрирования металлов за счет выбора сорбентов и условий концентрирования встречаются еще в нескольких разделах диссертации (с. 97-99, 101, 111-112). В связи с этим возникает вопрос: нужна ли такая «борьба за селективность» при использовании современных спектроскопических методов определения элементов после концентрирования? Если бы речь шла о разработке тест-методов с визуальной регистрацией сигнала, или о простейших спектрофотометрических методиках, то стремление получить как можно более селективный сорбент было бы вполне объяснимо. Но используемые автором атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный с ИСП методы обладают достаточной селективностью, чтобы легко определять один элемент на фоне многократных

избытков другого. В качестве пожелания, хотелось бы увидеть в тексте диссертации более подробные комментарии автора по этому поводу.

В заключительной части экспериментальной главы автор предлагает методику сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов ртути в различных объектах. Рассчитаны метрологические характеристики методики, правильность определения подтверждена методом «введено-найдено».

Таким образом, автором диссертации получены силикагели с ковалентно иммобилизованными 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов. Эти сорбционные материалы охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Изучена сорбция ионов переходных металлов (Hg(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Cd(II)) на полученных сорбентах, определены термодинамические и кинетические характеристики сорбции. Оптимизированы условия сорбционного концентрирования ионов ртути(II) и ее последующего спектроскопического определения. Все это составляет **научную новизну** диссертационной работы.

Практическая значимость работы обусловлена предложенным сорбционно-спектроскопическим способом определения ртути(II); полученными образцами высокоэффективных сорбционных материалов на основе силикагелей с ковалентно иммобилизованными серусодержащими функциональными группами.

Достоверность полученных данных подтверждена большим объемом результатов, полученных с привлечением современных физико-химических инструментальных методов.

Основные результаты работы **опубликованы** в двух статьях из перечня ВАК, доложены на девяти научных конференциях; автором также получен патент РФ на способ синтеза сорбента.

Работа написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.

К приведенному в диссертационной работе материалу имеется несколько замечаний:

1. На с. 78 описана процедура синтеза модифицированных силикагелей, включающая перемешивание суспензии частиц силикагеля в растворе в течение 24 часов. При этом использовали магнитную мешалку. Не происходило ли при таком способе перемешивания истирания частиц силикагеля мешалкой о стенки колбы? Соответственно, возникает еще один вопрос - данные о площади поверхности и размере частиц силикагеля были получены до синтеза или после него?
2. Процедура приготовления градуировочных образцов для РФА определения элементов нуждается в дополнительных комментариях. Согласно описанию на с. 80, градуировочные образцы получали, проводя сорбцию ионов металлов из раствора. Каким образом при этом доказывали истинное содержание металлов в образцах после сорбции?
3. На с. 106 приведено следующее утверждение: «Для устранения вклада диффузионной составляющей в скорость сорбции ртути на модифицированной поверхности осуществлялось перемешивание системы «сорбент-жидкая фаза».» Согласно общепринятым представлениям о динамике сорбционных процессов (см. например, книгу Веницианова и Рубинштейна, «Динамика сорбции из жидких сред», М.: 1983 г.), скорость процесса сорбции компонента из раствора в первом приближении определяется следующими тремя стадиями: диффузией через границу раздела фаз «раствор-сорбент»

(т.н. «внешняя диффузия»), диффузией внутри гранулы сорбента к активному центру, где и происходит сорбция (т.н. «внутренняя диффузия»), и собственно протеканием взаимодействия между сорбируемым компонентом и активным центром сорбента. Перемешивание раствора может увеличить скорость первой стадии, но об «устранении вклада диффузионной составляющей» из сорбционных процессов при этом говорить не следует.

4. В тексте работы встречаются некоторые небрежности в оформлении, неудачные термины и выражения. Например, на рис. 23, с. 100, непонятно, в каких единицах выражен аналитический сигнал; мало сведений об условиях спектроскопического определения элементов – не указаны длины волн и порядок отражения при РФА определении элементов и т.п.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку представленной работы.

Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что работа «Новые функционализированные силикагели для сорбционно-спектроскопических методов определения тяжелых металлов» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Опенько Виктор Владимирович, 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
Статкус Михаил Александрович



Статкус М.А.

Почтовый адрес:

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

Телефон:

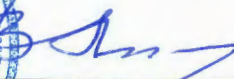
+7 (495) 939-55-18

e-mail:

mstatkus@gmail.com

Подпись Статкуса М.А. удостоверяю.

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



Лунин В.В.