

ОТЗЫВ **официального оппонента**

на диссертацию Дидух-Шадринной Светланы Леонидовны «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия

Актуальность темы. Для повышения селективности и чувствительности определения элементов наиболее широко используют их предварительное сорбционное концентрирование сорбентами различной природы перед последующим определением. Определение элементов проводится непосредственно в фазе сорбента молекулярно-спектроскопическими (твердофазная спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения и люминесценция) и рентгенофлуоресцентным методом или в десорбирующих растворах атомно-спектрометрическими методами (атомная абсорбция, атомная эмиссия). В настоящее время существует обширный ассортимент сорбентов, отличающихся природой твердой матрицы и природой функциональных групп. При этом разработка простого способа получения сорбентов с использованием доступных реагентов и матриц для извлечения химических элементов из водных растворов является актуальной. Возможность применения таких сорбентов не только для индивидуального или группового концентрирования широкого круга химических элементов, но и для разделения химических форм элементов представляет большой научный и практический интерес.

В связи с этим диссертационная работа С.Л. Дидух-Шадринной, направленная на разработку нового способа получения сорбентов на основе неорганических оксидов с последующим их модифицированием полимерными аминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов для разделения, концентрирования и последующего определения химических элементов спектроскопическими методами, является весьма **актуальной**.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа выполнена в Научно-исследовательском инженерном центре «Кристалл» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск).

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 454 источников, изложена на 385 страницах машинописного текста, включающего 238 рисунков и 82 таблицы. По материалам

диссертации опубликовано 32 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, базы цитирования РИНЦ, Scopus и Web of Science, получено 13 патентов РФ.

Во введении диссертации обосновывается актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и степень разработанности темы исследования, показана теоретическая и практическая значимость результатов исследования, сформулированы защищаемые положения, представлена степень достоверности результатов и апробация научных результатов, определен личный вклад автора.

В первой главе диссертации рассмотрены неорганические оксиды, использованные в качестве матриц для синтеза сорбентов. Приведены способы получения селективных сорбентов на основе неорганических оксидов, отмечены их достоинства и недостатки. Основным недостатком способа получения химически модифицированных кремнеземов является трудность и длительность процедуры синтеза с использованием труднодоступных кремнийорганических модификаторов. Основным недостатком неорганических оксидов с импрегнированными реагентами является низкая воспроизводимость синтеза и вымывание реагентов при сорбции элементов. Закрепление широкого класса сульфопроизводных органических реагентов их импрегнированием на поверхность неорганических оксидов невозможно из-за взаимного отталкивания отрицательно заряженных групп реагентов и депротонированных поверхностных силанольных групп. Приведены данные по модифицированию поверхности органическими полимерами и отмечена перспективность их использования для получения сорбционных материалов различного назначения.

Во второй главе приведены результаты исследования закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов. Для этого выбраны полиамины различной основности, содержащие гуанидиновую группу, четвертичное аммониевое основание, полиэтиленмин. Закрепление полиаминов исследовано в зависимости от природы и молекулярной массы полиамина, текстурных характеристик кремнезема (диаметра пор, удельной площади поверхности, степени гидроксирования). Методом капиллярного электрофореза установлено, что на поверхности неорганических оксидов преимущественно закрепляются высокомолекулярные формы полиаминов. Показано, что наиболее прочно на поверхности кремнезема закрепляются молекулы полиаминов с максимальной молекулярной массой, при этом обработка сорбентов растворами 1–20 г/л NaCl и 0,1–3 М HNO₃ не приводит к изменению количества закрепленного полиамина, что указывает на высокую прочность фиксации полиаминов. Полиамины линейного строения обладают большей устойчивостью

закрепления в сильно кислых растворах по сравнению с разветвленными полиаминами.

Закрепление полиаминов на поверхности неорганических оксидов доказано различными физико-химическими методами анализа. Установлено, что по результатам ТГА-ДСК анализа рассчитанное количество нанесенного на поверхность кремнезема полиамина хорошо совпадает с результатами определения содержаний водорода, углерода и азота на поверхности этого модифицированного сорбента методом элементного анализа.

Третья глава посвящена закономерностям закрепления сульфо- или карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов. Приведено обоснование выбора органических реагентов на основе наличия в их составе кислотных групп, посредством которых осуществляется закрепление органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов, а также наличия комплексообразующих групп, способных к специфическому взаимодействию с одним элементом или несколькими ионами металлов. Выбранные реагенты в зависимости от природы комплексообразующих групп разделены на 4 группы: N-гетероциклические соединения; N,O-содержащие, O-содержащие и S-содержащие органические реагенты.

Для всех органических реагентов изучено влияние pH на их количественное извлечение, время установления сорбционного равновесия, сорбционная емкость аминированных неорганических оксидов по данным реагентам. Исследованные реагенты извлекаются аминированными неорганическими оксидами в диапазоне pH 2-8. Диапазон pH количественного извлечения зависит от pKa групп реагента: карбоксипроизводные органических реагентов извлекаются в более узкой области pH по сравнению с сульфопроизводными реагентами. Время установления сорбционного равновесия при извлечении органических реагентов не превышает 10 мин. Сорбционная емкость аминированного кремнезема по органическим реагентам зависит от количества закрепленного полиамина и количества кислотных групп в составе органического реагента. Для O,O-содержащих органических реагентов сорбционная емкость зависит от pH и снижается при переходе от pH 3 к pH 6, что связано с образованием дополнительных водородных связей OH-групп реагента с полиаминами, закрепленными на поверхности.

Исследовано влияние природы неорганического оксида и полиаминов на закономерности извлечения сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов. Показано, что поверхность неорганических оксидов - Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 - способна к взаимодействию с O,O-содержащими органическими реагентами и производным 8-гидроксихинолина за счет свободных активных центров. Кремнеземы, модифицированные полиаминами, содержащими в своем составе

группы четвертичного азота, количественно извлекают органические реагенты из более кислой области по сравнению с кремнеземами, модифицированными полиаминами с гуанидиновыми группами.

Определена устойчивость закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности предварительно аминированного кремнезема по отношению к высокосолевым растворам и растворам неорганических кислот. Показано, что устойчивость закрепления реагентов возрастает при увеличении числа сульфо- или карбоксигрупп в их составе. Органические реагенты, закрепленные на поверхности за счет карбоксильных групп, менее устойчивы к воздействию растворов кислот, чем их сульфированные аналоги, большая устойчивость которых наблюдается к воздействию солевых растворов.

В четвертой главе приведены результаты изучения условий концентрирования и количественные характеристики извлечения химических форм хрома, мышьяка и селена; хлоридных комплексов платиновых металлов; унитиольных комплексов As(III) и Pd(II) и некоторых ионов металлов кремнеземом, модифицированным полиаминами, в статическом и динамическом режимах. Показано, что в статическом режиме количественное извлечение ($R \geq 99\%$) анионных форм Cr(VI), As(V), Se(VI) кремнеземами, модифицированными полиаминами, достигается в диапазоне pH 3–7, а их сорбционная емкость коррелирует с количеством анионообменных центров на поверхности аминированных кремнезёмов. В данных интервалах pH степень извлечения Cr(III) не превышает 1%, а As(III) в данном диапазоне pH находится в виде нейтральной молекулы мышьяковистой кислоты и не извлекается изучаемыми сорбентами. Хлорокомплексы Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) количественно извлекаются аминированном кремнеземом при pH 2-6.

Определены параметры (pH, скорость потока, емкость сорбента) количественного извлечения Cr(VI), As(V), Se(VI), хлоридных комплексов платиновых металлов, As(III) в виде комплекса с унитиолом, Cu(II) различного рода модифицированными кремнеземами в динамическом режиме.

В пятой главе диссертации выявлены закономерности сорбционного концентрирования Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), Mn(II), Cr(III), Cd(II), Tb(III), Eu(III), Pd(II), Ag(I), Pt(IV), Au(III) в статическом и динамическом режимах. Определены условия их количественного извлечения в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации органического реагента, pH раствора, времени контакта фаз.

Диапазон pH количественного извлечения ионов металлов уменьшается в ряду модифицированных сорбентов на основе $\text{SiO}_2 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$ и

соответствует диапазону pH закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов.

При использовании сорбентов с закрепленными специфическими или высокоселективными реагентами для концентрирования конкретного иона металла на поверхности образуются окрашенные или люминесцирующие соединения. Спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов металлов с органическими реагентами (спектры диффузного отражения, спектры возбуждения люминесценции и люминесценции) идентичны спектроскопическим характеристикам соответствующих комплексов в водном растворе. Природа неорганического оксида не оказывает влияния на спектроскопические характеристики поверхностных комплексов.

Показана возможность группового концентрирования ряда ионов металлов с использованием сорбентов с закрепленными O,O- и N,O-содержащими органическими реагентами. Определено влияние pH, скорости потока раствора на объем пропускаемого раствора через концентрирующую колонку.

Шестая глава посвящена описанию разработанных комбинированных методик сорбционно-спектроскопического и тест-определения элементов с использованием неорганических оксидов, последовательно модифицированных полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов.

При применении специфических или высокоселективных реагентов, закрепленных на поверхности аминированных кремнеземов, разработаны методики определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) в варианте спектроскопии диффузного отражения и их тест-определения в варианте цветовых шкал и индикаторных трубок; сорбционно-люминесцентного определения Cd(II), Zn(II), Tb(III), Eu(III) при комнатной температуре и низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II).

Изучено влияние различных факторов (природы неорганического оксида, природы и количества закрепленного органического реагента, массы сорбента) на метрологические характеристики разработанных методик. Показано, что с увеличением массы сорбента или количества закрепленного комплексообразующего реагента пропорционально увеличивается и диапазон определяемых содержаний ионов металлов.

Сорбенты с закрепленными O,O- и N,O-содержащими органическими реагентами использованы для разработки сорбционно-атомно-эмиссионного, сорбционно-масс-спектрометрического (с индуктивно связанной плазмой) определения Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Al, Mn, Cr, Cd, Ir, Pd, Pt в десорбирующих растворах. Определены оптимальные условия десорбции данных аналитов.

Показано влияние различных факторов на достигаемые коэффициенты концентрирования.

Описана двухколоночная система концентрирования, которая использована для внутригруппового разделения ионов цветных и тяжелых металлов и химических форм Cr, As, Se, Fe, Cu.

В данной главе представлены результаты влияния присутствующих в реальных образцах сторонних катионов и анионов в зависимости от pH раствора на полноту сорбции изучаемых микроэлементов в статическом и динамическом режимах. Показаны схемы маскирования мешающих компонентов.

Разработанные методики использованы при определении химических элементов в объектах различного вещественного состава: природных и техногенных водах, в технологических растворах, в алкогольных напитках, катализаторах дожига топлива, в сертифицированных образцах. Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с данными, полученными другим независимым методом анализа, проведением метода «введено-найдено», использованием стандартных образцов сравнения.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые предложен способ получения сорбентов на основе неорганических оксидов последовательным модифицированием их поверхности полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов в водных растворах.

Исследована устойчивость закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов и прочность последующего закрепления сульфо- или карбоксипроизводных органических реагентов. Установлено влияние строения молекулы комплексообразующего органического реагента, природы и количества кислотных групп в его составе на условия закрепления на поверхности предварительно аминированных неорганических оксидов. Показано, что в процессе закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов сохраняются их комплексообразующие и хромофорные свойства.

На основании исследований сорбционного концентрирования химических элементов неорганическими оксидами, модифицированными только полимерными полиаминами, или последовательно модифицированными полимерными полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов, в статическом и динамическом режимах сформулированы критерии прогнозирования сорбционных и аналитических свойств модифицированных неорганических оксидов.

Определено влияние природы неорганических оксидов, поверхностной концентрации функциональных групп и массы сорбента на метрологические

характеристики методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения изучаемых химических элементов.

Предложена система двух последовательно связанных концентрационных колонок для внутригруппового разделения ионов металлов и химических форм элементов (Cr, As, Se, Fe, Cu).

Новизна предложенного подхода к синтезу сорбентов и разработанных методик определения химических элементов подтверждается 13 патентами РФ.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложена новая методология получения сорбентов на основе неорганических оксидов с устойчивым аминированным слоем с заданными физико-химическими и аналитическими характеристиками. Сорбенты на основе неорганических оксидов получают путем последовательного нековалентного модифицирования полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов. Сформулированы рекомендации по выбору неорганических оксидов, полимерных полиаминов, сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов, условий их закрепления.

Полученные сорбенты применены для разделения, концентрирования и определения элементов и их форм. Разработан комплекс методик сорбционно-спектроскопического определения элементов с молекулярно- и атомно-спектроскопическими окончаниями и методики разделения, концентрирования и определения химических форм элементов (Fe, Cr, Se, As, Cu) с использованием двухколоночного варианта динамического концентрирования, которые могут быть использованы в работе лабораторий экологического и производственного контроля.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, обоснованы и экспериментально доказаны. Заключение и выводы диссертационной работы отвечают на вопросы, поставленные в цели и задачах исследования.

Степень достоверности результатов выполненной работы подтверждена большим объемом фактического материала и использованием современных инструментальных методов анализа, а также публикацией результатов исследования в высоко рейтинговых рецензируемых научных журналах. Правильность полученных результатов подтверждена анализом стандартных образцов, сопоставлением полученных результатов с результатами, выполненными другим независимым методом анализа, проведением метода «введено-найдено».

Оформление диссертации соответствует установленным требованиям; работа логично изложена научным языком и аккуратно оформлена.

Автореферат диссертации изложен на 49 страницах, полностью отражает содержание диссертационной работы и оформлен в соответствии установленным требованиям.

Несмотря на то, что в настоящей работе приведен большой объем экспериментальных и теоретических данных и их интерпретация, по материалу диссертации имеется ряд замечаний.

1. Почему и в названии диссертации «Неорганические оксиды...» и в обосновании актуальности темы говорится об использовании сорбентов на основе оксидов металлов, но значительная часть диссертации посвящена изучению получения и использования сорбентов только на основе оксидов кремния – кремнезёмов? Даже описание устойчивости закрепления органических реагентов на аминированной поверхности приведено только для оксида кремния.
2. Чем обоснован выбор только двух сульфопроизводных S-содержащих органических реагентов для получения сорбентов в то время, как существует относительно более широкий перечень других органических реагентов?
3. В главе 5 приведены закономерности концентрирования Ge(IV) сорбентами на основе кремнезёма и оксида алюминия, однако, в 6 главе, где описаны сорбционно-спектроскопические методики определения элементов, методики определения Ge(IV) не представлены.
4. В 6 главе автор приводит апробацию разработанных ею сорбционно-спектроскопических методик, однако критическое сравнение разработанных автором методик с уже существующими ГОСТИрованными, а также сведения об их аттестации отсутствуют. Аттестованные и внедренные в практику методики значительно бы украсили работу.
5. Приводя градуировочные зависимости сорбционно-фотометрического определения ионов металлов (раздел 6.1), линейность зависимостей сохраняется то до значений $F(R)=12$, то до значений $F(R)=4$. В каких диапазонах значений коэффициентов диффузного отражения получаются достоверные результаты?
6. Проверку эффективности предложенной двухколоночной системы разделения Cu (I) и Cu (II) и их последующего определения проводили с помощью трех модельных растворов. В каждом случае после сорбционного разделения концентрация найденной Cu(I) была на 15-20% ниже введенной, а концентрация Cu(II) – выше. Можно ли считать предложенную систему эффективной для разделения этих двух форм меди?

7. При использовании в аналитической практике методов концентрирования (в частности, сорбционного концентрирования) предел обнаружения распространенных определяемых микроэлементов (например, железа и меди) в пробах природной воды или талого снега напрямую зависит и определяется холостым (контрольным) опытом, т.е. чистотой используемой посуды, материалов и реактивов. Из текста диссертации не понятно, каким образом автор учитывала значение холостого опыта, например, при сорбционно-фотометрическом определении Fe (II) в речных, питьевых и минеральных водах (таблица 6.6 раздел 6.1.2)? Как известно методом «введено-найдено» и сравнением результатов анализа концентратов различными методами (в данном конкретном случае это методы СФ-СДО и АЭС-ИСП) оценить правильность определения Fe (II) в реальных пробах невозможно.
8. В тексте и в подписях к рисункам и в диссертации и автореферате встречаются некоторые опечатки и неточности. Например, в подписи к рисунку 24 в автореферате отсутствует пояснение, что означают кривые, отмеченные цифрами 1,2,3, и наоборот в подписи к рисунку 11 автореферата есть избыточное обозначение цифрами 1,2,3,4,5; в первой главе отсутствует номер рисунка и подпись к нему на стр. 22, 24, 27 и 35.

Сделанные замечания не являются принципиальными, носят дискуссионный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. В работе представлен достаточный объем экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Заключение

Диссертационная работа Дидух-Шадринной С.Л. «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов», представляет законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и предложены новые научно обоснованные и экспериментально доказанные решения, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в области теории и практики сорбционного концентрирования, включающее принципиально новый способ синтеза сорбентов, подходы к разделению химических элементов и их форм, развитие сорбционно-спектрометрических методов анализа, имеющих важное значение для анализа объектов различного вещественного состава и агрегатного состояния.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 – Аналитическая химия, а именно, п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.), п. 4 «Методическое обеспечение химического анализа», п. 8 «Методы маскирования, разделения и концентрирования» и п. 12 «Анализ объектов окружающей среды». Представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Дидух-Шадрина Светлана Леонидовна безусловно заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Начальник Химико-аналитического
центра ФГБУН Институт водных и экологических
проблем Сибирского отделения РАН
Доктор химических наук по специальности
02.00.02 – «Аналитическая химия» и 03.00.16 – «Экология»,



Папина Татьяна Савельевна

11.09.2023

Место работы
ФГБУН Институт водных и экологических проблем СО РАН, Химико-аналитический центр
адрес: 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1
телефон/факс: +7(3852)666442

e-mail: papina@iwer.ru

Подпись Папиной Т.С. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН
Институт водных и экологических
проблем СО РАН, к.ф.-м.н.




Трошкин Д.Н.