

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Дидух-Шадриной 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

Разработка новых способов и приемов получения высокоэффективных сорбентов для разделения и концентрирования микрокомпонентов необходима для создания высокочувствительных способов химического анализа сложных по составу объектов. Наиболее перспективными представляются простые способы получения сорбентов, не требующие ковалентного закрепления реагентов на поверхности матриц. С этой точки зрения направление диссертационной работы С.Л. Дидух-Шадриной – разработка способов закрепления перспективных реагентов с предварительной модификацией поверхности матриц полимерными аминами – несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа изложена на 385 с., состоит из 6 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 454 источника. 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.

Первая глава диссертации, литературный обзор, включает обзор сведений о неорганических оксидах как основы для разработки новых модифицированных сорбентов. Отмечены достоинства неорганических оксидов (кремния, алюминия, титана и циркония) такие, как механическая прочность, отсутствие собственной окраски и люминесценции, возможность ковалентного и нековалентного модифицирования поверхности и другие. Среди способов модифицирования выделен как особенно перспективный способ модифицирования поверхности оксидов полимерными аминами.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальному изучению закономерностей закрепления водорастворимых полимерных аминов на поверхности неорганических оксидов. В качестве модификаторов автор справедливо выбрал полиамины различной основности, содержащие гуанидиновую группу, четвертичное

аммониевое основание и полиэтиленимин, содержащий первичные, вторичные и третичные аминные группировки.

Методом капиллярного электрофореза установлено, что при сорбции смесей аминов разной молекулярной массы преимущественно извлекаются длинноцепочечные полиамины, которые даже способны вытеснять с поверхности оксидов низкомолекулярные аналоги. Этот факт автор объясняет наличием в длинноцепочечных аминах многочисленных центров взаимодействия с гидроксильными группами матрицы. При этом показано, что закрепленные полиамины не десорбируются с поверхности неорганических оксидов разбавленными растворами неорганических кислот даже при нагревании, и высокосолевыми растворами. Установлено, что устойчивость модифицированного сорбента снижается при увеличении степени разветвленности полимерной цепи, поэтому для более прочного закрепления рекомендовано использовать полимерные амины линейного строения.

Показано, что размеры пор неорганических оксидов существенно влияют на количество закрепленного амина: на узкопористых матрицах закрепляется меньшее количество полиамина, что возможно связано с перекрытием узких пор.

Закрепление полиаминов на поверхности неорганических оксидов проиллюстрировано методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, элементного анализа, электронной микроскопии с системой микроанализа, ИК-спектроскопии.

В *третьей* главе диссертации изучено закрепление ряда сульфо- и карбоксипроизводных известных органических реагентов на аминированных неорганических оксидах. В качестве таких реагентов автором выбраны 4 группы соединений:

- N-гетероциклические соединения, к которым относятся реагенты, обладающие специфическими свойствами к одному извлекаемому элементу - Fe(II) или Cu(I);
- N,O-содержащие реагенты, образующие окрашенные или люминесцирующие комплексы с некоторыми ионами металлов, а также способные к групповому извлечению;
- O-содержащие органические реагенты, способные к взаимодействию с группой элементов;

– S-содержащие органические реагенты, образующие устойчивые комплексы с благородными и тяжелыми металлами.

Автором показано, что указанные реагенты эффективно извлекаются на аминированных матрицах в диапазоне рН 2–8, при этом диапазон рН максимального извлечения зависит от рКа их функциональных групп. С увеличением числа сульфогрупп в молекуле реагента диапазон рН его максимального извлечения расширяется и сдвигается в более кислую область. Карбоксипроизводные органических реагентов сорбируются в более узком диапазоне рН, чем сульфопроизводные. Время установления сорбционного равновесия при извлечении органических реагентов не превышает 10 мин.

Показано, что количество закрепленных реагентов зависит от количества закрепленного полиамина и строения молекулы реагента. С увеличением размера молекулы реагента и количества сульфо- или карбоксигрупп в его составе количество закрепленного реагента снижается. Установлено, что на поверхности аминированного неорганического оксида возможно закрепление любого регулируемого количества органического реагента, эквивалентного числу анионообменных центров на поверхности кремнезема.

Показано, что количество закрепленного О,О-содержащего органического реагента и производного 8-гидроксихинолина зависит от рН раствора и снижается примерно в 2 раза при переходе от рН 3 к рН 6, что связано с ионизацией ОН-групп реагента при рН 6 и образованием дополнительных водородных связей с полиаминами, закрепленными на поверхности.

Установлено, что Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 также имеют на поверхности активные центры, способные к взаимодействию с закрепленными О,О-содержащими органическими реагентами и производным 8-гидроксихинолина.

Устойчивость сорбентов с закрепленными реагентами на поверхности SiO_2 , предварительно модифицированного полиамином, зависит от числа сульфо- или карбоксигрупп в составе молекулы и возрастает при увеличении этого числа. Органические реагенты, закрепленные на поверхности за счет карбоксильных групп, менее устойчивы к воздействию растворов минеральных кислот, чем их сульфированные аналоги, закрепление которых осуществляется за счет сильнокислотной группы, но более устойчивы к воздействию солевых растворов.

Четвертая глава диссертации посвящена изучению сорбции анионных форм элементов, а также катионов некоторых элементов на аминированном силикагеле.

Показано, что кремнеземы, модифицированные полиаминами, эффективно извлекают анионные формы элементов, а именно кислородсодержащие ионы элементов в высших степенях окисления (Cr(VI), As(V) и Se(VI)), анионные хлорокомплексы благородных металлов, а также анионные комплексы элементов с органическими реагентами. Отсутствие заметного извлечения катионов металлов, а также нейтральных соединений химических элементов позволяет использовать неорганические оксиды, модифицированные полиаминами, для разделения анионных, катионных и нейтральных форм химических элементов.

Установлено, что кремнеземы, модифицированные полиаминами, эффективно извлекающие Cr(VI), As(V) и Se(VI) в диапазоне pH 3–7, можно использовать для отделения указанных форм от Cr(III), As(III) и Se(IV), соответственно. Хлорокомплексы благородных металлов извлекаются на аминированном силикагеле в присутствии больших количеств щелочных, щелочноземельных и цветных металлов.

Показано, что различие в кинетике сорбции Cu(II) и Cu(I) сорбентом SiO₂-ПЭИ может быть использовано для отдельного определения форм меди в растворах.

В *пятой* главе диссертации исследовано извлечение ряда элементов на аминированных оксидах, модифицированных сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов.

Найдены условия максимального извлечения Fe(II и III), Cu(I и II), Co(II), Ni, Pd, Zn, Pb, Al, Mn, Cr(III), Cd, Tb, Eu, Ag, Pt и Au в статических и динамических условиях. Установлены зависимости степени извлечения этих элементов от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации органического реагента, pH раствора, времени контакта фаз.

Установлено, что диапазон pH количественного извлечения ионов металлов совпадает с диапазоном pH закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов и сужается в ряду модифицированных сорбентов на основе SiO₂ ≥ Al₂O₃ > ZrO₂ > TiO₂. Диапазон pH количественного извлечения и время установления сорбционного равновесия зависят также от природы и количества закрепленного органического реагента на поверхности сорбентов. С увеличением количества закрепленного

реагента время установления равновесия снижается, а диапазон рН максимального извлечения увеличивается и сдвигается в более кислую область.

Сорбционная емкость по конкретному иону металла зависит от количества закрепленного реагента и возрастает с его увеличением. Установлено образование на поверхности модифицированных неорганических оксидов координационно-насыщенных комплексов, аналогичных комплексам, образующимся в водных растворах.

Показано, что условия образования на поверхности модифицированных сорбентов окрашенных комплексных соединений ионов металлов и/или люминесцирующих соединений, их составы и спектральные характеристики идентичны характеристикам и составам аналогичных комплексов ионов металлов, образующихся в водных растворах. Методом ЭПР установлено, что в независимости от рН раствора и степени окисления железа в растворе, на поверхности сорбентов с функциональными группами тайрона железо находится в степени окисления +3, а с функциональными группами нитрозо-Р-соли, нитрозо-Н-соли – в степени окисления +2.

Шестая глава диссертации содержит сведения о разработке автором многочисленных методик сорбционно-спектрометрического определения элементов в различных объектах, основанных на использовании предложенных сорбентов. Так, автором предложены методики сорбционно-фотометрического определения элементов в варианте спектроскопии диффузного отражения, соответствующие тест-системы, методики сорбционно-люминесцентного определения, сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения, методики разделения и определения форм Cr, As, Se, Fe и Cu.

Методики охарактеризованы с точки зрения чувствительности и воспроизводимости. Правильность определения элементов в объектах подтверждена различными методами.

Таким образом, предложен новый способ получения сорбентов на основе неорганических оксидов путем последовательной обработки их поверхности водными растворами полимерных аминов и сульфо- или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов. Исследована прочность закрепления

полимерных аминов на поверхности неорганических оксидов, а также устойчивость сорбентов после двойного модифицирования. 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.

В статических и динамических условиях изучена сорбция ряда элементов на предложенных сорбентах, найдены условия количественного извлечения аналитов. На основании найденных закономерностей сформулированы критерии прогнозирования свойств модифицированных неорганических оксидов.

Установлено влияние природы неорганических оксидов, поверхностной концентрации функциональных групп, массы сорбента на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения элементов непосредственно в фазе сорбентов, а также тест-определения элементов. Для разделения ионов металлов и химических форм элементов (Cr, As, Se, Fe, Cu) предложена двухколоночная система. Все это составляет **научную новизну** работы. Новизна предложенного подхода к синтезу сорбентов и разработанных методик определения химических элементов подтверждается 13 патентами РФ.

Практическая значимость работы. Сформулирована методология получения сорбентов на основе неорганических оксидов с заданными характеристиками последовательным модифицированием их поверхности полимерными аминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов. Разработаны и апробированы при анализе реальных объектов методики определения элементов и их форм, включающие концентрирование и разделение аналитов на предложенных сорбентах. Методики включают как определение элементов в фазе сорбентов, так и после десорбции в жидких концентратах.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Общие выводы по работе полностью соответствуют

содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Достоверность полученных данных подтверждена большим объемом полученных результатов и метрологической аттестацией разработанных методик.

Работа написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.

К приведенному в диссертационной работе материалу имеется несколько замечаний общего характера:

1. Методические подходы, которые автор применяет для изучения сорбционных свойств предложенных сорбентов, не всегда являются корректными. Так, выбранные автором условия концентрирования, приведенные на рис. 4.1 и далее (объем раствора 10 мл и навеска сорбента 0,1 г) не позволяют оценить эффективность предложенных сорбентов и *сравнить их с предложенными ранее*. Простой расчет показывает, что степень извлечения 90% в выбранных авторами условиях соответствует коэффициенту распределения $\sim 9 \times 10^2$ мл/г, при этом современные сорбенты обеспечивают извлечение микрокомпонентов с коэффициентом 1×10^5 мл/г и выше. Корректным было бы проведение экспериментов при соотношении объем/масса сорбента $\gg 1000$.

Не является корректным исследование важнейшего для сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами вопроса об устойчивости полученного материала к вымыванию реагента (раздел 3.5). Эта устойчивость изучена при контакте сорбента всего лишь с 10 мл раствора (не ясно, какой коэффициент концентрирования автор рассчитывает получить в таких условиях при дальнейшем использовании). Корректным было бы изучение устойчивости сорбента при пропускании 100, 500 и более мл.

2. В продолжение замечания 1. На протяжении всей работы автор характеризует предложенные ими сорбенты величиной емкости (статической, динамической, «до проскока» и др.). Следует отметить, что эта характеристика для аналитиков, получающих линейные градуировочные зависимости только в области линейности изотермы сорбции, является второстепенной (хотя и имеющей отношение к ширине интервала определяемых содержаний). Главной же является

коэффициент распределения микрокомпонента, или угол наклона изотермы в области Генри. Например, при сравнении сорбентов разной емкости лучшим будет тот сорбент, при использовании которого $K_{расп}$ будет больше, **даже если он характеризуется меньшей емкостью**. Более того, при использовании авторами таких чувствительных инструментов, как ИСП-АЭС и ИСП-МС автор будет заведомо работать в области малых и сверхмалых концентраций элементов, т.е. далеко от области насыщения, особенно если он заявляет о необходимости концентрирования. К сожалению, величинами $K_{расп}$ автор практически не оперирует.

Заключения о механизме взаимодействия микрокомпонента и сорбента автор также делает в условиях «насыщения». Этот механизм может отличаться от наблюдаемого в области Генри, поэтому эта часть исследований лишена смысла.

3. С использованием предложенных сорбентов автор разработал большое число способов определения элементов. Однако оппоненту не удалось найти сравнения характеристик предложенных сорбентов и способов их использования с аналогичными, предложенными ранее. Также нет сравнения эффективности предложенных сорбентов (в плане способности к извлечению микрокомпонентов, устойчивости в больших объемах анализируемых растворов и др.) с эффективностью предложенных ранее. По мнению оппонента в этом случае требуется корректные пояснения автора на защите диссертации о целесообразности (актуальности) постановки такой работы в области аналитической химии на фоне многочисленных предложенных ранее сорбентов и способов концентрирования аналогичных аналитов.

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.

Заклучение

В работе соискателя Дидух-Шадриной С.Л. «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбокси-производными органических реагентов, для разделения, концентрирования и

определения химических элементов» содержится решение крупной научной задачи по разработке новых способов получения эффективных сорбентов для концентрирования элементов и разделения их химических форм, имеющей значение для анализа объектов в области геохимии, химии окружающей среды, промышленной экологии. По актуальности, практической значимости и полученным научным результатам диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 20.03.2021 г.), а её автор – Дидух-Шадрина Светлана Леонидовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия),
профессор, главный научный сотрудник
научно-исследовательской лаборатории
концентрирования кафедры аналитической химии
химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Цизин Григорий Ильич

04.09.2023 г.

119991, г. Москва,
Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1
e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru, тел.: 8(495) 939-55-18

Подпись Цизина Г.И. заверяю:

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В. Ломносова,
доктор химических наук, профессор

Карлов Сергей Сергеевич