

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Оробьевой Анастасии Сергеевны «Разделение и определение химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

На смену разработке методов определения токсичных, биогенных, важных с геохимических позиций элементов, в том числе методов определения чрезвычайно малых количеств таких элементов, приходит понимание необходимости создания методов определения их различных химических форм, органических и неорганических, ведь именно в таких формах элементы присутствуют в окружающей среде и в живых организмах. Эти формы, в частности, отражают равновесные процессы в сложнейших природных системах, характеризуются различной подвижностью и токсичностью. С этой точки зрения диссертационная работа А.С. Оробьевой, посвященная разработке сорбентов, позволяющих разделять неорганические формы хрома, мышьяка и селена, а также высокочувствительных способов определения этих форм, несомненно, является **актуальной**.

Диссертационная работа состоит из 5 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 142 источника. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в авторитетных международных журналах (Q1 и Q2), входящих в перечень ВАК, а также 12 тезисов докладов.

Первая глава диссертации – литературный обзор – состоит из нескольких разделов. Подробно рассмотрены формы нахождения хрома, мышьяка и селена в природных водах, многочисленные способы разделения и определения таких форм. Положительное впечатление от обзора усиливается попыткой вычленив различные методические подходы (определение суммарного содержания+одной из форм; отдельное извлечение и определение каждой формы и т.д.). Обзор литературы позволил автору обоснованно сформулировать цель своей работы.

Вторая глава традиционно посвящена описанию исходных реактивов, приборов, а также методик получения, изучения и применения сорбентов, а

также определения элементов в концентратах. Таких методик много, поэтому они описаны достаточно компактно.

В *третьей* главе диссертации описаны способы получения кремнеземных сорбентов с нековалентно иммобилизованными полиаминами, результаты изучения их устойчивости при различном составе раствора. Показано, что устойчивость сорбента повышается при увеличении молекулярной массы закрепляемого полиамина. Меньшей устойчивостью характеризуются кремнеземы, модифицированные полиэтиленгликолем. Авторы приводят объяснение этому факту, однако оно не выглядит убедительным. Количество закрепленного полиамина рассчитывали по его остаточной концентрации в растворе, определенной фотометрическим методом по известной методике. Не очень понятно, зачем для этой же цели параллельно применяли другие методы (ТГА, элементный анализ). Для расчета количества анионообменных центров на сорбенте SiO₂-ПЭИ учитывали содержание в молекуле первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Показано, что содержание водорода, углерода и азота на поверхности модифицированных кремнеземов, определенное методом элементного анализа, хорошо совпадает с расчетными значениями. Для характеристики полученных сорбентов использовали также рентгенофазовый анализ, ИК-Фурье и сканирующую электронную микроскопию.

Четвертая глава посвящена систематическому исследованию сорбции неорганических форм выбранных элементов на кремнеземах с нековалентно закрепленными полиаминами, а также (при необходимости) на сорбентах, последовательно модифицированных полиаминами и известными органическими реагентами, специфичными к отдельным формам элементов. В случае осложнений с разделением форм (например, селена(IV) и селена(VI)) автор применяет «тяжелую артиллерию» – предложенные ранее сорбенты с привитыми группами.

Показано, что Cr(VI), As(V) и Se(VI) количественно извлекаются в слабокислых средах в виде анионов соответствующих кислот на предложенных кремнеземах, модифицированных полиаминами. Формы хрома и мышьяка с низкими степенями окисления в этих условиях не извлекаются. Для

концентрирования Cr(III), As(III) и Se(IV) предложено использовать аминированные кремнеземы, дополнительно модифицированные сульфопроизводными комплексообразующих органических реагентов. Для концентрирования хрома(III) в этом варианте выбран Арсеназо I, мышьяка(III) и селена(IV) – Унитиол. Для отделения Se(IV) от Se(VI) предложены кремнеземы с привитыми серосодержащими группами, а также 2,3-диаминонафталин, образующий с Se(IV) 4,5-пиазоселенол, количественно извлекаемый обращено-фазовыми сорбентами.

Показана возможность сорбционного концентрирования форм элементов не только в статических, но и в динамических условиях.

Изучено влияние сопутствующих компонентов на сорбцию аналитов, выявлено существенное влияние лишь сульфат-ионов.

Предложена двухколоночная система последовательного разделения и концентрирования Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(IV) и Se(VI) с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами.

Пятая глава включает результаты разработки методик химического анализа вод различных типов с целью определения неорганических форм выбранных элементов.

Проведенные исследования показали перспективность использования сорбентов с анионообменными группами для сорбционного концентрирования анионных форм Cr(VI), As(V) и Se(VI) и их отделения от данных элементов в низших степенях окисления. На второй стадии сорбционное концентрирование Cr(III), As(III) и Se(IV) может осуществляться с использованием разнообразных комплексообразующих реагентов, в том числе ковалентно закрепленных на поверхности различных твердых матриц.

С использованием двухколоночной системы и модифицированного полиаминами кремнезема разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного, сорбционно-масс-спектрометрического определения форм хрома в техногенных водах, мышьяка и селена в природных водах. Результаты определения форм элементов хорошо согласуются с результатами, полученными по стандартизованным методикам.

Таким образом, для разделения химических форм хрома, мышьяка и селена предложены сорбенты на основе кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными аминами, обеспечивающие количественное извлечение Cr(VI), As(V) и Se(VI) в отсутствие извлечения Cr(III), As(III) и Se(IV). Для выделения и концентрирования Cr(III) предложен кремнезем, последовательно модифицированный полиаминами и Арсеназо I; для концентрирования As(III) предложено использовать его сорбцию в виде комплекса с унитиолом модифицированным полиаминами кремнеземом. Для отделения Se(IV) от Se(VI) предложено использовать кремнезем, химически модифицированный серосодержащими группами, или сорбцию Se(IV) в виде 4,5-пиазоселенола на обращено-фазовом сорбенте. Найдены оптимальные условия концентрирования форм хрома, мышьяка и селена, в том числе в виде комплексов с унитиолом, и их последующей десорбции. Для эффективного динамического разделения и концентрирования форм каждого элемента предложена двухколоночная система. Все это составляет **научную новизну** диссертационной работы.

Практическая значимость работы обусловлена разработкой и апробацией при анализе реальных объектов методик сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения форм хрома в техногенных водах, мышьяка и селена в природных водах. Предложенные методики основаны на предложенных автором схемах разделения форм элементов. Полученные авторами результаты анализа технологических и природных вод хорошо согласуются с результатами, полученными при использовании аттестованных методик.

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 вопросов и замечаний:

Замечания общего плана:

1. Задачу определения форм элементов (например, хрома, мышьяка и селена) аналитики решают свыше 40 лет, за это время предложены тысячи различных способов, в том числе проточных и автоматизированных. Большинство этих способов основано на сорбционных процессах. В обзоре литературы автор приводит некоторые из таких решений. Остается неясным, чем автора диссертации не устроили предложенные ранее способы? Чем обосновать необходимость постановки еще одной работы в этом направлении?

2. 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.

3. Не ясно, зачем автор в рамках поставленной задачи для определения емкости использует методы ТГА и СНН-анализа. Ведь количество

закрепленного полиамина он уже определил фотометрически по остаточному количеству после иммобилизации.

Замечания частного характера:

4. Не понятно, из каких литературных источников взяты приведенные автором диаграммы распределения химических форм элементов (рис. 1-3), ссылок на литературные источники в явном виде не найдено.

5. Не выглядит убедительным объяснение автора различному поведению полиаминов при нековалентной иммобилизации. Так, протонирование азота в разных полиаминах определяется в первую очередь его основностью, а разветвленность полиэтиленimina не снижает его конформационную подвижность. Скорее всего, особое поведение ПЭИ связано с передачей заряда между соседними (ближайшим) атомами азота, что неоднократно отмечает в своих работах В.Д. Копылова-Валова.

6. После тщательного (с привлечением нескольких методов) изучения количества закрепленного на кремнеземе полиамина выглядит странным отсутствие контроля за сорбцией дополнительного реагента – Арсеназо I, унитиола и др.

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.

Заключение

В работе соискателя Оробьёвой А.С. на тему «Разделение и определение химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами» содержится решение научной задачи по разделению химических форм ряда элементов, 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 – Оробьёва Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата 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

04.04.2023 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:

Декан химического факультета
МГУ имени М.В. Ломносова,
доктор химических наук,
профессор

Карлов Сергей Сергеевич