

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Оробьёвой 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

Определение химических форм элементов в объектах окружающей среды является одной из важных проблем современной аналитической химии и представляет интерес для химии окружающей среды, геологии, медицины и экологии. Решение этой задачи позволяет получить информацию о путях поступления различных элементов в окружающую среду и влиянии тех или иных форм тяжелых металлов на здоровье человека и животных. Некоторые элементы проявляют токсичность и способность к биоаккумуляции в организме человека, растений и животных. Возрастающее загрязнение окружающей среды и городских территорий требует изучения токсичности химических форм элементов, подвижности, накопления, биодоступности и взаимодействия с биологическими молекулами. Такие химические элементы, как хром, мышьяк, селен в природных водах могут находиться в различных неорганических или органических соединениях в различных степенях окисления – Cr(III) и Cr(VI), As(III) и As(V), Se(IV) и Se(VI) - которые оказывают различное воздействие на живые организмы. Хром более токсичен в степени окисления +6, чем в степени окисления +3, а мышьяк и селен наоборот обладают более токсичными свойствами в низших (As(III) и Se(IV)) степенях окисления.

Понимание того, что химическая форма элемента определяет свойства, оказывает значительное влияние на развитие токсикологии, медицинской химии, геохимии и экологии. Решение проблемы выделения, разделения и концентрирования химических форм токсичных элементов из природных вод достигается сорбционным методом с применением различных материалов с функциональными группами, селективными к определенной химической форме элемента. Кроме того, разработка методик определения химических форм элементов, сочетающих их предварительное динамическое сорбционное разделение и концентрирование с последующим элемент-селективным детектированием, способствует повышению степени гибридации сорбционно-атомно-спектрометрических методов анализа.

Диссертационная работа Оробьёвой А.С. посвящена разработке новых методик разделения и определения химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами, что и определяет ее актуальность.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 142 источников, изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 24 таблицы.

Во введении сформулированы актуальность, цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведены литературные данные о формах нахождения хрома, мышьяка и селена в водных растворах. В разделах 2, 3 и 4 литературного обзора приведены данные о способах разделения и определения химических форм хрома, мышьяка и селена, соответственно.

Во второй главе перечислены используемые в работе приборы и реактивы, описаны методы и приемы, использованные в работе.

Третья глава описывает способы получения и характеристики кремнезема, модифицированного полиаминами, электрофоретическое исследование молекулярного состав закрепляемых полиаминов и устойчивость их закрепления на поверхности кремнезема в кислых и высокосолевых растворах. Сорбенты SiO₂-ПА количественно (степень извлечения $\geq 98\%$) извлекают Cr(VI), As(V) и Se(VI) в диапазоне pH 3-7 в виде анионов соответствующих кислот по анионообменному механизму со временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. В данном диапазоне pH Cr(III) и As(III) сорбентами SiO₂-ПА не извлекаются, что позволяет отделить от них Cr(VI) и As(V).

В четвертой главе приведены результаты концентрирования химических форм хрома, мышьяка и селена модифицированным полиаминами кремнеземом. В Разделе 2 главы 4 приведены результаты исследования сорбции Cr(III), As(III) и Se(IV) с применением комплексообразующих органических реагентов, в том числе нековалентно закрепленных на поверхности кремнезема. Раздел 3 Главы 4 посвящен динамическому концентрированию Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) модифицированными кремнеземами.

Глава 5 посвящена разработке методик разделения и спектрометрического определения форм хрома, мышьяка и селена в двухколоночном варианте с использованием модифицированного полиаминами кремнезема. 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. 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.

Научная новизна работы состоит в получении и исследовании новых сорбентов на основе кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными полиаминами, позволяющих осуществить количественное сорбционное отделение Cr(VI) от Cr(III), As(V) от As(III) и Se(VI) от Se(IV) в диапазоне pH 2 – 6. Определены оптимальные условия концентрирования форм хрома, мышьяка и селена, в том числе в виде комплексов с унитиолом, и их последующего элюирования с поверхности сорбентов. Для последовательного сорбционного разделения и концентрирования форм одного элемента в динамическом режиме предложена двухколоночная система, позволяющая, в том числе, провести их раздельную десорбцию.

Теоретическая и практическая значимость работы подтверждается разработкой и апробацией новых методик на реальных объектах исследования. Полученные Анастасией Сергеевной результаты анализа природных и технологических вод согласуются с результатами, полученными с использованием аттестованных методик.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования и анализа, и современного оборудования: электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом для определения морфологии поверхности сорбентов и ее элементного состава, термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии для определения фазовых переходов и количества полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема, элементного анализа и ИК-спектроскопии для подтверждения состава и строения полиамина на поверхности кремнезема, атомно-эмиссионной и масс-спектроскопии для определения распределения форм химических элементов между водной фазой и сорбентом.

Правильность полученных результатов по определению содержания форм хрома в техногенных водах, мышьяка и селена в природных водах подтверждена анализом стандартных образцов состава вод, сопоставлением полученных результатов с результатами, полученными независимым методом анализа, использованием метода «введено-найдено».

Обоснованность положений, выносимых на защиту, подтверждается тем, что они не содержат возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. **Выводы по работе** соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале, не противоречат имеющимся литературным данным, на которые в тексте диссертации есть соответствующие ссылки.

Работа вызывает отличное впечатление, однако есть ряд **замечаний**:

1. В главе 5 описываются новые сорбционно-спектроскопические методики определения химических форм хрома, мышьяка и селена, однако, пределы

обнаружения представлены только для методик определения химических форм селена (стр. 128 и стр. 132). Автору стоило бы привести пределы обнаружения и для сорбционно-спектрометрических методик определения химических форм хрома (раздел 5.1) и мышьяка (раздел 5.2).

2. При разработке сорбционно-спектрометрических методик определения химических форм хрома, мышьяка и селена были изучены влияния мешающих ионов на результаты анализа, а также исследованы сорбционные характеристики новых сорбентов в различных диапазонах pH. Полученные данные приведены для форм каждого отдельного элемента (хрома, мышьяка, селена). Было бы информативно привести в заключении общую таблицу с предлагаемыми методиками и их характеристиками.
3. В разделе 5.1 приводится сравнение результатов определения Cr(VI) и Cr(III) в технологических растворах с использованием двухколоночной системы с результатами, полученными с применением сертифицированной методики (табл. 13). Однако, не приводятся данные о том, что это за методика и каким методом выполнялись измерения.
4. В работе используется большое количество аббревиатуры, однако отсутствует список сокращений, что затрудняет восприятие информации.

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

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в зарубежных журналах. Результаты представлены на 12 международных и российских конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

В целом следует отметить, что диссертационное исследование Оробьёвой А.С. "Разделение и определение химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами" выполнено на современном экспериментальном уровне и является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, новизне и достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов, а также практической ценности удовлетворяет требованиям, установленным в п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 20.03.2021 г.), а ее автор Оробьёва Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия.

Кандидат химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия),
Старший научный сотрудник
ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

Романова Тамара Евгеньевна

26.04.2023 г.

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3
Тел. +7 (383) 3301259
romanova@niic.nsc.ru

Подпись Романовой Т.Е. заверяю
Д.х.н., ученый секретарь
ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

Герасько Ольга Анатольевна