

«УТВЕРЖДАЮ»



И.о. директора ФГБУН Институт
водных и экологических проблем
Сибирского отделения Российской
академии наук, д.т.н.


А.Т. Зиновьев

« 03 » мая 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института водных и экологических проблем Сибирского отделения
Российской академии наук**

**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**

Диссертационная работа А.С. Оробьевой посвящена решению важной задачи современной аналитической химии – определению форм нахождения химических элементов в объектах окружающей среды.

Актуальность темы. Определение форм химических элементов, которые в природных и сточных водах могут находиться в различных степенях окисления, является одной из актуальных задач аналитической химии и одновременно представляет большой практический интерес для таких направлений науки, как геохимия, химия окружающей среды и промышленная экология. Поэтому разработка методик разделения, концентрирования и количественного определения химических форм хрома в промывных и сточных водах гальванических производств, а мышьяка и селена в природных и сточных водах с использованием в качестве сорбента кремнезема, модифицированного полимерными полиаминами, представляет большой научный и практический интерес. Актуальность данной работы усиливает тот факт, что изучаемые химические элементы, находясь в

различных степенях окисления, могут оказывать различное токсическое воздействие на водные живые организмы и человека.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 155 страницах машинописного текста, включающего 24 таблицы и 47 рисунков. Список литературы содержит 142 ссылки, в том числе 130 – на зарубежные источники. Диссертация написана грамотным научным языком, хорошо структурирована и оформлена.

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

В первой главе приведен обширный материал по формам нахождения хрома, мышьяка и селена в объектах окружающей среды, а также представлен критический анализ существующих методов разделения и определения их химических форм в природных и сточных водах. В конце литературного обзора делается вывод о том, что, несмотря на широкий спектр реагентов, использующихся для десорбции сорбированных форм хрома, мышьяка и селена, при АЭ-ИСП или МС-ИСП инструментальном окончании методики наиболее целесообразно использовать разбавленные растворы неорганических кислот (азотной или хлористоводородной).

Во второй главе даны характеристики используемых в работе исходных веществ, приборов и оборудования, а также приведены операционные параметры используемых инструментальных методов анализа. Подробно описана методика проведения эксперимента, включающая модифицирование поверхности кремнезема полиаминами, исследование степени извлечения полиаминов кремнеземом, определение олигомерного состава ПГМГ и ПДДГ и устойчивости закрепления полиаминов на поверхности кремнезема,

исследование процессов сорбции и десорбции изучаемых микроэлементов на поверхности сорбентов.

В третьей главе описаны и представлены способы получения кремнезема, модифицированного полиаминами, а также результаты исследования молекулярного состав закрепляемых на поверхности кремнезема полиаминов с оценкой устойчивости их закрепления в кислых и высоко солевых растворах. 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 0,01–3 М HNO₃ не приводит к изменению количества закрепленного полиамина, что указывает на высокую прочность фиксации полиаминов. 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.

В четвертой главе приведены результаты изучения условий концентрирования и количественные характеристики извлечения химических форм хрома, мышьяка и селена кремнеземом, модифицированным полиаминами, а также кремнеземом, последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо I или химически модифицированным серосодержащими функциональными группами в статическом и динамическом режимах. Показано, что в статическом режиме количественное извлечение ($R \geq 99\%$) Cr(VI) сорбентами SiO₂ - ПГМГ и SiO₂ - ПДДГ достигается в диапазоне pH 4,0–7,0, SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПБ - в диапазоне pH 3,0–7,0, а SiO₂-ПЭИ - в диапазоне pH 4,0-7,0, при этом в данных интервалах pH степень извлечения Cr(III) не превышает 1%.; количественное извлечение ($R \geq 99\%$) As(V) достигается сорбентом SiO₂ - ПЭИ в диапазоне pH 5-7, остальными сорбентами в диапазоне pH 4,5–7,0, при этом As(III) в данном диапазоне pH находится в виде нейтральной молекулы мышьяковистой кислоты и не извлекается изучаемыми

сорбентами. Определено, что изотермы сорбции As(V) и Cr(VI) кремнеземами, модифицированными полиаминами, соответствуют L-типу, а сорбционная емкость сорбентов изменяется в ряду SiO₂-ПДДГ < SiO₂-ПГМГ ≈ SiO₂-ПЭИ < SiO₂-ПДДА. Установлено, что эффективное разделение Se(VI) и Se(IV) с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами, представляет собой сложную задачу из-за незначительного отличия в диапазонах рН при их количественном извлечении, поэтому при разделении химических форм селена автором предложено использовать предварительное отделение Se(IV) от Se(VI) с помощью селективных реагентов. Определены параметры (рН, скорость потока, емкость сорбента) количественного извлечения Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) различного рода модифицированными кремнеземами в динамическом режиме.

Пятая глава посвящена обоснованию методик двух-колоночной системы разделения (на основе модифицированного полиаминами кремнезема) и последующего спектрометрического определения сосуществующих форм хрома, мышьяка и селена в природных и сточных водах. В данной главе представлены результаты влияния присутствующих в воде катионов и анионов в зависимости от рН раствора на полноту сорбции изучаемых микроэлементов в статическом и динамическом режимах. Подобраны растворы и изучены условия количественного извлечения этими растворами ранее сорбированных форм Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) перед их инструментальным определением. Приведены на рисунках и подробно описаны схемы двух-колоночной системы разделения и определения форм хрома, мышьяка и селена. Разработанные методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения форм мышьяка использованы при их определении в шахтных и колодезных водах, форм селена в минеральных, шахтных и подземных водах, а форм хрома в промывных и сточных водах гальванического цеха. 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 для разделения химических форм хрома, мышьяка и селена предложены сорбенты на основе модифицированного полимерными полиаминами кремнезема, которые позволяют количественно отделять Cr(VI) от Cr(III), As(V) от As(III) и Se(VI) от Se(IV) в диапазоне pH 2 – 6. Предложена двухколоночная система, позволяющая последовательно разделять и концентрировать формы каждого из изучаемых элементов в динамическом режиме, и определены оптимальные условия их концентрирования и последующего элюирования с поверхности сорбентов.

Практическая значимость работы состоит в том, что материалы данного исследования могут служить исходной информацией для получения устойчивых аминированных кремнезёмов с заданными сорбционными характеристиками и размерами полимерных молекул, а разработанные методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения Cr(VI) и Cr(III) в промывных и сточных водах гальванического производства, As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) в природных водах успешно использоваться в работе лабораторий экологического и производственного контроля.

Обоснованность и 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».

Автореферат диссертации изложен на 23 страницах, полностью отражает содержание работы и оформлен в соответствии установленным требованиям. Основные защищаемые положения сформулированы и раскрыты. По результатам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 в зарубежных журналах, рекомендованных ВАК. Апробация работы

проходила на 12 международных и российских конференциях в 2014-2022 гг. Заключение и выводы диссертационной работы отвечают на вопросы, поставленные в целях и задачах исследования.

По работе имеются следующие вопросы и замечания.

1. На наш взгляд, неправомерно относить мышьяк и селен к разряду металлов.
2. К сожалению, в тексте диссертации не приведены данные о возможности повторного или многократного использования синтезированных автором сорбентов, а также возможности их регенерации, что имеет большое значение при внедрении разработанных автором методик сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения форм хрома, мышьяка и селена в работу лабораторий экологического и производственного контроля.
3. При обосновании методик определения сосуществующих форм мышьяка и селена в природных водах необходимо было более подробно рассмотреть, как кратность разбавления исходной пробы (разбавление необходимо для исключения влияния сульфатов) будет влиять на предел определения этих микроэлементов в реальных пробах природных вод. По предложенной автором методике для исключения влияния сульфатов на полноту сорбции мышьяка и селена исходные пробы даже пресных природных вод необходимо будет разбавлять от нескольких до сотни раз, так как содержание сульфатов в незагрязненных речных водах и водах пресных озер изменяется в диапазоне от 5 до 500 мг/дм³.
4. В работе не приведены преимущества (или недостатки) разработанной автором методики раздельного определения Cr(VI) и Cr(III) в сточных водах относительно стандартной и широко используемой методики определения хрома (VI) и общего хрома в природных и сточных водах (ГОСТ 31956-2012).
5. На наш взгляд было бы полезным в конце каждого раздела информативно насыщенных четвертой и пятой глав делать краткие обобщающие выводы.

6. В диссертации встречается опечатки и повторения текста, а отсутствие списка используемых сокращений и условных обозначений усложняет ее чтение.
7. Диссертационная работа значительно бы выиграла, если бы разработанные автором методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения форм хрома в техногенных водах, а мышьяка и селена в природных водах были апробированы или внедрены в практику работы лабораторий, выполняющих экологический или производственный контроль.

Указанные недостатки и замечания не умаляют достоинства и научную значимость представленного диссертационного исследования и не влияют на ее положительную оценку.

Заключение

Диссертационная работа Оробьевой Анастасии Сергеевны «Разделение и определение химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Она обладает новизной и решает актуальные теоретические и практические задачи, связанные с разделением и количественным определением сосуществующих форм хрома, мышьяка и селена в природных и сточных водах. Автором выполнена большая по объему работа, имеющая как научную, так и практическую значимость. Работа соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.2. – Аналитическая химия в пунктах 2, 8 и 12, а также требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в пунктах 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор Оробьева Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Оробьевой Анастасии Сергеевны рассмотрен и единогласно одобрен на семинаре Химико-аналитического центра Института водных и экологических проблем СО РАН 2 мая 2023 г., протокол № 11-23.

Начальник Химико-аналитического центра
ФГБУН Институт водных и экологических
проблем СО РАН,

доктор химических наук

Папина Татьяна Савельевна

Секретарь семинара, м.н.с.

Колотушкина Лилия Вячеславовна

Сведения о ведущей организации

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@iwep.ru