

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Гавриленко Михаила Алексеевича на диссертацию Дидух-Шадринной Светланы Леонидовны «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбокси- производными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия

Диссертационная работа С.Л. Дидух-Шадринной посвящена исследованию аналитического применения новых сорбционных материалов на основе оксидов кремния, цинка, титана и алюминия последовательно модифицированных полиаминами и сульфо- и карбокси- производными органических реагентов и установлению общих закономерностей, определяющих возможности их использования для разделения, концентрирования и определения химических элементов. Практическое решение этой комплексной проблемы заключается в последовательном закреплении функциональных органических слоев на поверхности неорганических оксидных матриц. При данном подходе поверхность неорганического оксида рассматривается как макромолекула с большим количеством гидроксильных групп, особенностью является формирование первого функционального органического слоя поверхности полимерным полиамином. При этом достигнуто одновременно как прочное закрепление слоя за счет образования многоцентровых связей между их положительно заряженными аминогруппами и поверхностными отрицательно заряженными депротонированными гидроксогруппами, так и способность к дальнейшему модифицированию специфическими хромофорными реагентами. **Актуальность и практическая значимость** продиктованы современными требованиями импортозамещения в областях медицинской и биоинженерной техники, технологиях идентификации и очистки металлсодержащих образцов, а также вносит существенный вклад в развитие методов и подходов аналитической химии. Работа содержит обширный экспериментальный материал, позволивший установить взаимосвязь между строением и свойствами целого ряда сульфо- и карбокси- производных распространенных в фотометрическом анализе органических реагентов, и условиями избирательной сорбции и последующего разделения, концентрирования и определения химических элементов.

Проведенные исследования создают основу методологии сорбционного концентрирования на неорганических оксидах, модифицированных полиаминами, а **решение сформулированной в работе проблемы** управления селективной сорбцией за счет модифицирования слоя полиамина сульфо- и карбокси- производными органических реагентов позволило автору создать комплекс методик для твердофазной экстракции и разделения анионных и катионных форм металлов.

Диссертационная работа включает 6 глав, изложена на 385 страницах, содержит 238 рисунков, 82 таблицы и список цитируемой литературы из 454 наименований.

В главе 1 детально проанализированы имеющиеся литературные данные о модифицировании неорганических оксидов органическими реагентами и аналитическом применении таких сорбентов. Особое внимание уделено анализу влияния подготовленной поверхности оксидов и привитых функциональных групп, природы иммобилизованных слоев, комплексов с сорбируемыми катионами металлов на характеристики сорбентов на возможности аналитического определения, преимущественно спектрофотометрическим и тест-методами, а также для разделения и концентрирования различных форм ионов металлов. На основании проведенного анализа сделан вывод о том, что разработка нового простого способа получения сорбентов с прогнозируемыми сорбционными и аналитическими характеристиками с использованием доступных матриц и реагентов является актуальной задачей. Использование избирательного комплексообразования в сорбционных процессах открывает возможности целенаправленного синтеза новых многослойных сорбционных материалов, а варьирование природы атома оксида, условий модифицирования, функциональных групп реагентов, в особенности подход с использованием промежуточного слоя полиамина позволяет в широком диапазоне значений изменять их физико-химические свойства, избирательность сорбции и способность к контрастному изменению цвета.

Глава 2 посвящена синтезу и исследованию структуры поверхностных слоев полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов. Для установления природы полученных материалов применены современные физико-

химические методы исследования капиллярного электрофореза, термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, элементного анализа, электронной микроскопии с системой микроанализа, ИК-спектроскопии. Показана практическая возможность получения сорбентов с максимальным количеством закрепленного полиамина на неорганических оксидах с широкими порами.

В главе 3 рассмотрены закономерности модифицирования аминированной поверхности неорганических оксидов сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов. Основными зависимостями, позволяющими прогнозировать и обосновать подход к целенаправленному синтезу новых сорбентов, являются: установление диапазона рН количественного извлечения от величины рКа функциональных групп; сорбционная емкость сорбентов по органическим реагентам от количества закрепленного полиамина и строения молекулы реагента; влияние природы и количества сульфо- или карбоксигрупп в составе реагента на устойчивость иммобилизации.

Глава 4 посвящена концентрированию ионов элементов кремнеземами, модифицированными полиаминами. Обсуждаются особенности разделения анионных, катионных и нейтральных форм химических элементов. Весьма интересным и перспективными с точки зрения практического использования представляются разработанные способы отделения анионных хлорокомплексов платиновых металлов от преобладающих количеств катионов цветных и ряда других металлов.

В главе 5 описаны закономерности концентрирования ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и комплексообразующими сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов. Теоретические выводы подтверждены обширной экспериментальной работой по исследованию сорбционной емкости, диапазона рН, природы и поверхностной концентрации органического реагента, рН раствора, времени контакта фаз для количественного извлечения ионов металлов, Сопоставлением сорбционной емкости сорбентов по иону металла с количеством закрепленного органического реагента установлено образование координационно-насыщенных

комплексов, аналогичных комплексам данного иона металла и органического реагента в водных растворах.

В главе 6 описано применение разработанных сорбентов для решения конкретных прикладных задач, предложены способы сорбционно-спектроscopicкого определения элементов и с использованием неорганических оксидов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов. Доказательно обоснованы преимущества разработанных сорбентов с закрепленными групповыми реагентами, которые позволяют проводить эффективное групповое концентрирование элементов, их последующее элюирование разбавленными растворами неорганических кислот и определение в десорбирующих растворах многоэлементными методами анализа.

Отдельно необходимо отметить обширный ряд аналитических методов, где применены разработанные сорбенты, включающие сорбционно-спектрометрическое определение химических элементов с атомно-спектроscopicкими (атомная эмиссия, масс-спектрометрия) и молекулярно-спектроscopicкими (спектроскопия диффузного отражения, люминесценция) окончаниями. Использование на стадии пробоподготовки и концентрирования предложенных сорбентов расширяет возможности данных методов анализа за счет повышения селективности определения и снижения пределов обнаружения элементов.

Эффективность предложенных способов подтверждает значительное число патентов, приведенных в списке опубликованных работ, отражающих содержание диссертационной работы.

Таким образом, в работе С.Л. Дидух-Шадриной получены **новые и важные фундаментальные результаты**. Впервые получены и комплексно охарактеризован с использованием современных физико-химических методов обширный ряд сорбентов на основе неорганических оксидов путем последовательной обработки их поверхности водными растворами полимерных полиаминов и сульфо- или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов. Проведено систематическое исследование и

установлены закономерности сорбционного концентрирования ионов химических элементов неорганическими оксидами, как модифицированными только полимерными полиаминами, так и последовательно модифицированными полимерными полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными N-, N,O-, O-, S-содержащих комплексообразующих органических реагентов в статическом и динамическом режимах в зависимости от природы неорганического оксида, природы полимерного полиамина и его поверхностной концентрации, природы органического реагента и его поверхностной концентрации, природы и степени окисления иона металла, кислотности среды, температуры, времени контакта фаз. Предложенный автором подход, основанный на применении полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов в качестве промежуточного слоя для последующего закрепления разнообразных хромофорных реагентов, представляет большой теоретический и практический интерес, поскольку позволяет направленно изменять свойства сорбентов согласно конкретной решаемой задаче. Это проиллюстрировано на большом количестве примеров использования синтезированных сорбентов в комбинированных методиках сорбционно-спектроскопического и тест-определения химических элементов в объектах различного вещественного состава и агрегатного состояния, как непосредственно в фазе сорбента, так и в десорбирующих растворах.

Примененный в работе комплекс современных физико-химических методов исследования в сочетании с высоким уровнем обсуждения экспериментальных результатов свидетельствует о достоверности сделанных выводов. Результаты работы широко представлены на международных и отечественных научных конференциях и опубликованы в 32 статьях.

В результате проведенных исследований автору удалось разработать ряд новых сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, в качестве анионообменников при концентрировании анионных форм Cr(VI), As(V), Se(VI), хлорокомплексов платиновых металлов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), анионных комплексов As(III), Se(IV), Pd(II). Последующее модифицирование сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих реагентов позволило разработать способы 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. Это определяет **практическую значимость работы**. Разработаны методики:

- сорбционно-фотометрического определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) в варианте спектроскопии диффузного отражения с пределами обнаружения 0,005-0,1 мкг/0,1 г сорбента;

- тест-определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Co(III), Pd(II) в варианте цветowych шкал и индикаторных трубок с минимальной визуально определяемой концентрацией на уровне 1 мкг/л;

- 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) в фазе сорбентов с пределами обнаружения 0,0005-0,5 мкг/0,1 г сорбента;

- 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 с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мг/л;

- сорбционного разделения Cr, As, Se, Fe, Cu, находящихся в различных степенях окисления, с использованием двухколоночной системы концентрирования и их последующего АЭС-ИСП и МС-ИСП определения в десорбирующих растворах.

Однако следует отметить некоторые замечания, касающиеся изложения материала и трактовки результатов:

1. Полученные сорбенты обладают полезным качеством мультисигнальности, т.е. возможности одновременного получения СДО, визуального и колориметрического сигналов, что существенно снижает погрешность определения с их использованием по сравнению с аналитическими системами с единственным аналитическим сигналом. Это качество не использовано в исследовании.
2. Обсуждение образующихся на поверхности сорбентов комплексов ионов металлов с органическими реагентами, закрепленными на поверхности сорбентов, проведено с точки зрения образования поверхностных координационно-насыщенных соединений. Однако рассмотренные в работе

взаимодействия ионов металлов: с органическими реагентами, закрепленными на аминированных сорбентах, непосредственно с аминирующим слоем, в некоторых случаях взаимодействие реагентов с оксидобразующим элементом, физическая адсорбция ионов металлов и реагентов непосредственно на поверхности неорганических оксидов, предполагает возможность образования поверхностных координационно-ненасыщенных соединений, наряду с классическими стехиометрическими фотометрическими комплексами. В этом случае, следовало бы более детально изучить элементный состав полученных соединений на поверхности.

3. Возникает ряд вопросов по описанию полученных сорбентов с закрепленными реагентами. Например, на стр. С.74 диссертации приведена формулировка «Сравнение сорбционной емкости сорбента SiO₂-ППМГ по отношению к N-гетероциклическим органическим реагентам показывает, что сорбционная емкость по отношению к БатокупС, БатофенС, ДипК, КупК значительно меньше, чем по отношению к производным триазина, что, вероятно, связано с меньшим количеством закрепленного ППМГ на поверхности». Корректно ли сравнивать сорбционные емкости, полученные для сорбентов с разным количеством закрепленных полиаминов? Далее, на стр. 80 приведена формулировка: «Максимальная степень извлечения для сульфированного 8-оксихинолина достигается при pH 5,0–5,5, для карбоксилированного 8-оксихинолина – при pH 5,0–6,0 и составляет 85–90%.» Чем объясняется существенное сужение диапазона степени извлечения, например сульфированного 8-оксихинолина по сравнению с сульфопроизводными нитрозоафтолов и других реагентов, где диапазон максимальной степени извлечения реагентов составляет 5-6 ед. pH?
4. Неорганические оксиды SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ имеют несколько различных форм, однако в работе не указаны формы использованных в работе оксидов алюминия, титана и циркония и их принципиальное отличие от оксидов кремния, что приводит к возникновению ряда вопросов. Например, на стр. 100 диссертации приведено: «Спектры диффузного отражения, полученные после сорбции АлКрС сорбентами ZrO₂-ППМГ и ZrO₂, имеют идентичный вид». Может быть, это СДО АлКрС в обоих случаях? Оценивали ли долю свободной

поверхности ZrO_2 после аминирования ПГМГ? На стр. 106 приведено утверждение, что «...подтверждает предположение о наличии на поверхности аминированного Al_2O_3 , как минимум, двух сорбционных центров различной природы». Почему только двух? Проверяли ли количество сорбционных центров, например, индикаторным методом?

5. На стр. 133 приведено утверждение, что «Снижение степени извлечения комплекса As(III) с унитиолом при $pH < 3$ связано с как с протонизацией комплекса, так и конкурирующим влиянием хлорид-ионов». Автор подразумевает, что в диапазоне $pH 3-6$ влияние хлорид-ионов отсутствует?
6. Некоторые вопросы возникают по описанию методик определения. Например, диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения, приведенные в табл. 6.18 на стр. 257, для полуколичественного визуального (тест-метод) и количественного определения методом спектроскопии диффузного отражения (табл. 6.2 и табл. 6.4) определений близки или совпадают, так возможно? Почему при определении Pd использовали $pH 2$? Исходя из данных, приведенных в табл. 6.18 на стр. 259 характеристики, получаемые при $pH 1$ значительно лучше. Влияние размера частиц приведено только для люминесцентного определения, но нет данных по влиянию размера частиц кремнезема на определение элементов в варианте индикаторных трубок. Зависит ли проницаемость (длина окрашенной зоны) от дисперсности SiO_2 ? Сложно ориентироваться в различных способах выражения концентраций, например, аналитические характеристики приведены в $мкг/0,1 г$ сорбента, результаты определения в $мкг/мл$, дополнительно в табл. 6.19 при определении палладия появляются еще масс.%, но цветовая шкала снова приведена в $мкг/0,1 г$. Оформление рисунков в главе 5 очень разнообразное, встречаются подписи к осям рисунков на русском и английском языках.

Перечисленные выше замечания носят частный характер и не касаются существа диссертации. Общие заключения и выводы, сделанные автором на основе детального анализа своих собственных и обширных литературных данных, представляются достаточно обоснованными.

В целом, критический анализ диссертации показывает, что в ней успешно решена одна из наиболее актуальных проблем дизайна сорбционных материалов

– разработана методология получения высокоэффективных сорбентов последовательным модифицированием поверхности неорганических оксидов полимерными полиаминами, а также полиэтиленмином и сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов. Результаты этой работы, с одной стороны, лежат в основе актуального научного направления, - аналитического применения синтезированных сорбентов в комбинированных методиках сорбционно-спектроскопического и тест-определения химических элементов в объектах различного состава и агрегатного состояния; в то же время, фундаментальные идеи диссертации нашли вполне конкретное воплощение при решении практических задач современной химической технологии и экологии. Диссертационную работу С.Л. Дидух-Шадриной можно квалифицировать как научное достижение в области аналитической химии, выводы работы обоснованы и соответствуют полученным результатам. Надежность и достоверность полученных данных обеспечивается квалифицированным применением современных физико-химических методов исследования. Автореферат и опубликованные работы автора полностью отражают содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа **соответствует паспорту специальности 1.4.2.** - аналитическая химия, поскольку выполнена в следующих областях исследования: методы химического анализа; анализ неорганических веществ и материалов; теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; анализ объектов окружающей среды; аналитический контроль технологических процессов. Кроме того, в ходе выполнения работы решались основные задачи аналитической химии: 1. Разработка оптимальных параметров новых технологий, методик и методов химического анализа; 2. Разработка методов разделения веществ и методов концентрирования микропримесей.

Представленная работа Дидух-Шадриной Светланы Леонидовны «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбокси- производными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов», является завершенным научным исследованием, по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов **полностью соответствует**

требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а **ее автор достоин присуждения ученой степени доктора химических наук** по специальности 1.4.2. – «Аналитическая химия».

Я, Гавриленко Михаил Алексеевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия, доцент, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»



М.А. Гавриленко

11.09.2023

Подпись Гавриленко М.А. удостоверяю:

Ученый секретарь
Томского политехнического
канд. тех. наук
Кулинич Е.А.



Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: 8 (3822) 936-444

Эл. адрес: dce@mail.ru

Должность: профессор ОХИ ИШПР

Ф.И.О.: Гавриленко Михаил Алексеевич