

УТВЕРЖДАЮ

Директор ГЕОХИ РАН,
доктор хим. наук, член-корр. РАН
Р.Х. Хамизов

«14» октября 2023 г.

ОТЗЫВ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) – ведущей организации по защите диссертационной работы Дидух-Шадриной 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-Шадриной посвящена разработке нового подхода к синтезу сорбентов методом нековалентного последовательного модифицирования поверхности неорганических оксидов полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов для разделения, концентрирования и определения химических элементов.

Актуальность темы исследований вытекает из основополагающей задачи аналитической химии – развитие методов анализа веществ с целью повышения точности, чувствительности, селективности определения. Сорбционное концентрирование значительно расширяет возможности современных методов анализа: повышение селективности определения связано с отделением определяемых элементов от матричных, а повышение чувствительности – с их концентрированием. Неорганические оксиды обладают высокой механической прочностью частиц, относительно высокой гидролитической устойчивостью в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах и широко используются в качестве матриц для получения сорбентов. Отсутствие собственной окраски и люминесценции позволяет использовать неорганические оксиды не только для фотометрического и люминесцентного определения компонентов непосредственно в фазе сорбента, но и исследовать закономерности взаимодействия извлекаемого компонента с функциональными группами сорбентов. Для придания неорганическим оксидам селективных свойств их поверхность химически или нековалентно модифицируют различными реагентами. Основным преимуществом химически модифицированных неорганических оксидов является достаточно высокая устойчивость привитых функциональных групп в разбавленных растворах неорганических кислот, однако сложность синтеза делает данные сорбенты малодоступными. Разработка нового простого способа получения сорбентов с использованием доступных матриц и реагентов является актуальной задачей.

Общая характеристика работы

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, шести глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 454 наименования. Работа изложена на 385 страницах машинописного текста, содержит 238 рисунков и 82 таблицы.

Во введении сформулированы актуальность, цель и основные задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 «Неорганические оксиды как основа для синтеза сорбентов (литературный обзор)» описывает современное состояние в области химии поверхности неорганических оксидов и способы модифицирования поверхности неорганических оксидов. В главе показаны основные преимущества неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) в качестве матриц для синтеза сорбентов, а также особенности методов их химического, золь-гель и нековалентного модифицирования органическими реагентами и полимерами. Перечислены ограничения указанных методов и сформулированы направления исследований для получения модифицированных сорбентов на основе неорганических оксидов менее трудоемким способом. Сформулировано предложение к синтезу сорбентов на основе неорганических оксидов за счет предварительного модифицирования их поверхности полимерными полиаминами, придающими поверхности положительный заряд. Последующее закрепление сульфопроизводных органических реагентов на аминированной поверхности делает возможным получать сорбенты с заданными сорбционными и аналитическими характеристиками, отличающимися от химически модифицированных кремнеземов в нежестком закреплении реагентов на поверхности, что обеспечивает условия их подвижности и способствует образованию координационно-насыщенных (по закреплённому реагенту) комплексных соединений на поверхности сорбентов.

Глава 2 «Закономерности закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов» описывает закономерности модифицирования поверхности неорганических оксидов полиаминами, устойчивость закрепленных полиаминов на поверхности кремнеземов, влияние текстурных характеристик неорганических оксидов на извлечение полиаминов и физико-химические характеристики неорганических оксидов, модифицированных полиаминами. Закрепление полиаминов на поверхности неорганических оксидов доказано методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, элементного анализа, электронной микроскопии с системой микроанализа, ИК-спектроскопии.

Глава 3 «Закономерности модифицирования аминированной поверхности неорганических оксидов сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов» подробно описывает выбор комплексообразующих органических реагентов для модифицирования аминированных неорганических оксидов, закономерности закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ, влияние природы и количества закрепленных полиаминов на сорбционное извлечение органических реагентов, влияние природы неорганических оксидов на закономерности закрепления органических реагентов, устойчивость закрепления

органических реагентов на поверхности аминированных кремнезёмов к воздействию высокосолевых и кислых сред. Автором отмечается, что устойчивость закрепления органических реагентов на поверхности SiO₂-ПА зависит от количества сульфо- или карбоксигрупп в составе молекулы. Органические реагенты, закрепленные на поверхности за счет карбоксильных группы, менее устойчивы к воздействию растворов минеральных кислот, чем их сульфированные аналоги, закрепление которых осуществляется за счет сильнокислотной группы, более устойчивых к воздействию солевых растворов.

Глава 4 «Концентрирование ионов элементов кремнеземами, модифицированными полиаминами» посвящена изучению закономерностей извлечения кислородсодержащих анионных форм химических элементов и описывает полученные результаты концентрирования хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) кремнезёмом, модифицированным ПДДА; унитиольных комплексов Pd(II) и As(III); катионов металлов аминированными кремнеземами. Автором показано, что кремнезёмы, модифицированные полиаминами, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к анионным формам химических элементов и могут быть использованы для разделения анионных, катионных и нейтральных форм химических элементов.

Глава 5 «Закономерности концентрирования ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и комплексообразующими сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов» посвящена описанию концентрирования ионов металлов неорганическими оксидами, модифицированными N-гетероциклическими основаниями на примерах концентрирования Fe(II) неорганическими оксидами с функциональными группами Феррозина и Ферен С, а также 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты; концентрирования Cu(I), Cu(II) неорганическими оксидами с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты; концентрирования Fe(II), Tb(III), Eu(III) кремнезёмом с функциональными группами 2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновой кислоты; концентрирования Cu(I) и Cu(II) кремнезёмом с функциональными группами 2,2'-дихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты.

Отдельное внимание уделено вопросам концентрирования ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и: N,O-содержащими органическими комплексообразующими реагентами; O,O-содержащими органическими комплексообразующими реагентами.

Приведены экспериментальные данные по сорбционному концентрированию Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) кремнезёмом, модифицированным полигексаметиленгуанидином и меркаптобензимидазолом.

Диссертантом отмечается, что сорбционная емкость по конкретному иону металла зависит от поверхностной концентрации органического реагента и возрастает с ее увеличением.

Глава 6 «Методики сорбционно-спектроscopicкого определения элементов и с использованием неорганических оксидов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов» описывает многочисленные примеры сорбционно-фотометрического определения ионов металлов в варианте спектроскопии диффузного отражения; тест-систем на основе неорганических оксидов, нековалентно модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов; сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами; сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения ионов металлов с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами; разделения Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV), Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I) и их АЭС-ИСП и МС-ИСП определения.

Диссертантом разработан комплекс методик сорбционно-спектрометрического определения химических элементов с атомно-спектроscopicкими (атомная эмиссия, масс-спектрометрия) и молекулярно-спектроscopicкими (спектроскопия диффузного отражения, люминесценция) окончаниями с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полимерными полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов.

Показано, что при условии количественного сорбционного концентрирования элементов и их количественной десорбции коэффициент концентрирования равен отношению исходного и десорбирующего растворов. Увеличение объема пропускаемого через колонку раствора позволяет в 40 раз снизить пределы обнаружения элементов. Двухколоночная система с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами, и кремнеземов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов, использованы для разделения и АЭС-ИСП и МС-ИСП определения форм химических элементов: Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV), Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I).

Выводы по диссертации обоснованы экспериментальными данными.

Автореферат по форме и содержанию полностью соответствует основным положениям диссертационной работы.

Научная новизна работы и достоверность полученных результатов

Концепция решения поставленных в диссертации задач, а также представленные в работе научные положения являются новыми. В работе предложен оригинальный подход к получению сорбционных материалов на основе неорганических оксидов и различных функциональных органических, в том числе полимерных соединений. Установлены закономерности сорбционного концентрирования ионов химических элементов полученными сорбентами в статическом и динамическом режимах. Разработан комплекс методик сорбционно-молекулярно-спектроscopicкого (определение методами люминесценции и спектроскопией диффузного отражения), сорбционно-атомно- и сорбционно-масс-спектрометрического определения химических элементов, а также методик тест-определения ионов металлов в вариантах цветовых шкал и индикаторных трубок.

Достоверность научных положений, результатов и выводов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования, большим количеством экспериментальных данных, а также апробацией работы на российских и международных научных конференциях.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования

Сформулированы рекомендации по выбору неорганических оксидов в качестве матриц для синтеза сорбентов, а также модифицирующих соединений, таких как полиамины, сульфо- и карбоксипроизводные органические реагенты, условий их закрепления для получения сорбентов с заданными сорбционными и аналитическими свойствами. Разработан комплекс методик комбинированного определения элементов с молекулярно- и атомно-спектроскопическими окончаниями:

- методики сорбционно-фотометрического определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) и сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I), Cu(I), Pt(II), Eu(III), Tb(III), Zn(II), Cd(II) с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10^{-3}$ мкг на 0.1 г сорбента;
- методики тест-определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Co(III), Pd(II) с пределами визуального обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мкг на 0.1 г сорбента;
- методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического (с индуктивно связанной плазмой) определения Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Mn, Pd, Pt, Ir в природных водах с пределами обнаружения на уровне 1 – 10 нг/л;
- методики разделения, концентрирования и определения химических форм элементов (Fe, Cr, Se, As, Cu) с использованием двухколоночного варианта динамического концентрирования с последующим их атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой определением в растворах после десорбции.

Апробация работы Результаты работы апробированы в рамках большого числа научных конференций. Опубликовано 32 статьи в журналах, индексируемых в Международных базах и рекомендуемых ВАК, получено 13 патентов РФ.

По диссертационной работе имеется ряд **вопросов и замечаний**:

- 1) Диссертационная работа содержит большое количество экспериментальных данных. Однако, автором не приводятся их теоретическое обобщение, в диссертации нет описания химических моделей, уравнений химических реакций.
- 2) Представленная автором актуальность работы сформулирована недостаточно убедительно. Отсутствует четкое обоснование необходимости синтеза многослойных полифункциональных материалов для сорбционного концентрирования таких элементов как железо, медь, цинк, никель и др., в большинстве случаев, определяемых либо напрямую, либо после снижения концентрации нежелательного солевого фона. Декларируемое в разделе «Актуальность темы» утверждение «закрепление широкого класса сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов на поверхности неорганических оксидов практически невозможно из-за взаимного отталкивания сульфогрупп реагентов и депротонированных поверхностных гидроксильных групп» помимо своей неочевидности является обоснованием лишь частной задачи.
- 3) На стр. 10 автор пишет «Одной из проблем современной аналитической химии является разделение и определение форм химических элементов в природных

объектах» Когда автор на стр. 237 приводит подзаголовки «Методика определения Fe(II) в природных и питьевых водах, снеговых образцах» и «Методика определения железа(II) в алкогольных напитках» любой аналитик воспринимает это как определение указанной формы железа. Другой трактовки мы не видим. На самом деле об определении формы Fe(II) и речи нет. Автор определяет содержание общего железа, восстанавливая его до степени окисления (II) для проведения сорбции и последующего определения. Аналогично и в Таблице 6.6. «Результаты сорбционно-фотометрического определения Fe(II) в питьевых, минеральных и речных водах». А в правой колонке этой таблицы приведены для сравнения результаты анализа методом АЭС-ИСП. Очевидно речь идет о валовом определении железа. И таких примеров по другим элементам/формам можно привести очень много! Такие терминологические/стилистические погрешности вводят в заблуждение читателя и в диссертации не допустимы.

- 4) На стр.251-252 написано «Однако при $pH < 2$ наблюдается минимальное извлечение Co(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-НПС и SiO₂-ПГМГ-ННС (рис. 5.58),...» На указанном рисунке данных по сорбции для pH ниже 2 вообще нет, а снижение сорбции при pH 2 незначительное, поэтому заключение в приведенной цитате выглядит неубедительным.
- 5) Не приводится сравнение разработанных методик определения элементов, с другими, известными из литературы или рекомендованными регулирующими органами. Это же относится и к методам синтеза сорбентов и их характеристикам. Без такого сравнения трудно оценить потенциал разработанных решений для практического использования.
- 6) В тексте диссертации отсутствует детальное описание ВСЕХ декларируемых автором методик, включая указание для каких конкретно объектов они предназначены. Приведены лишь отдельные методики. Часто текст методик представлен весьма схематично, да еще отсылает читателя в другой раздел диссертации. Только один пример. На стр. 250 представлено описание определения подвижных форм кобальта: «... (раствор) перемешивают 20 мин. Далее поступают, как описано в разделе 6.1.2.» А Раздел 6.1.2 объемом 6 страниц расположен на 16 страниц выше и посвящен сорбционно-фотометрическому определению железа. Где искать продолжение для случая кобальта? Такой стиль представления методик заметно снижает значимость текста диссертации как источника информации для практического применения результатов, что не стоит выигрыша в экономии бумаги.
- 7) Отсутствует обоснование выбора исходной степени окисления того или иного элемента при концентрировании различными сорбентами. Например, в случае сорбентов с N-гетероциклическими функциональными группами приводятся данные по извлечению Fe(II) и Cu(I), для сорбентов с N, O-содержащими функциональными группами представлены данные для Fe(II, III) и Cu(II). В большей мере замечание принципиально для платиновых металлов. Констанция существования рутения и иридия в растворах при pH=1.5 в виде гексахлорорутенат(IV)- и гексахлороиридат(IV)-ионов (рис. 14) некорректно. Эти элементы в данной среде могут проявлять разные степени окисления и образовывать ряд аквахлоридных комплексов.
- 8) Автор оперирует понятием «поверхностной концентрации реагента», размерность которого указывает как мкмоль/г. Как это понять?

Высказанные замечания о общем не затрагивают основных выводов и результатов работы, являющейся вкладом в развитие сорбционных методов разделения и концентрирования. Автором диссертации проведены обширные исследования на достаточно высоком научном уровне.

Заключение

Диссертационная работа «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбокси-производными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов» Дидух-Шадриной Светланы Леонидовны полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления правительства РФ "О порядке присуждения ученых степеней" от 24.09.2013 N 842 в ред. от 18.03.2023 (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), и является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные методологические решения в области сорбционных методов разделения и концентрирования, широко используемых как в технологии, так и аналитических целях. А ее автор, Дидух-Шадрина Светлана Леонидовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия. Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании расширенного семинара лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Протокол № 4 от 10.08.2023.

Заведующий лабораторией методов анализа
и исследования веществ и материалов.
г.н.с., д.х.н., член-корр. РАН


В.П. Колотов

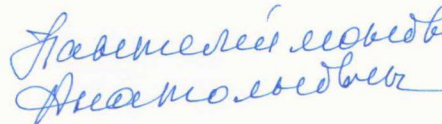
Заведующая лабораторией
концентрирования
ГЕОХИ РАН, г.н.с., д.х.н.


Т.А. Марютина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19; www.intranet.geokhi.ru; телефон: 7(499) 137-14-84,
7(499)137-82-65; факс: 7(495) 938-20-54; электронная почта: director@geokhi.ru,
t_maryutina@mail.ru




Светлана Леонидовна Дидух-Шадрина