

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

ФГАОУ ВО «Сибирский  
федеральный университет»

Денис Сергеевич Гуц



«26» декабря 2022 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения  
высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Диссертация «Разделение и определение химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами» выполнена на кафедре органической и аналитической химии.

В период подготовки диссертации соискатель Анастасия Сергеевна Оробьева работала в должности инженера кафедры физической и неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет».

В 2004 г. окончила Красноярский государственный университет по специальности «Химия».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2022 г. федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Сибирский федеральный университет».

Научный руководитель Владимир Николаевич Лосев, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»,

лаборатории физикохимии металлургических процессов и материалов, старший научный сотрудник.

Диссертационная работа Оробьёвой А.С. заслушана на расширенном заседании кафедры органической и аналитической химии 25 октября 2022 года. На заседании присутствовали: Таран О.П., доктор химических наук, профессор РАН; Кузнецов Б.Н., доктор химических наук, профессор; Качин С.В., доктор химических наук, профессор; Лосев В.Н., доктор химических наук, профессор; Михалёв Ю.Г., доктор химических наук, профессор; Калякина О.П., кандидат химических наук, доцент; Калякин С.Н., кандидат химических наук; Мазняк Н.В., кандидат химических наук, доцент; Дидух-Шадрина С.Л., кандидат химических наук, доцент; Васильева Н.Ю., кандидат химических наук; Денисова Л.Т., кандидат химических наук, доцент; Казаченко А.С., кандидат химических наук, доцент; Новикова Г.В., кандидат химических наук; Иртюго Л.А., кандидат химических наук, доцент; Зимонин Д.В., кандидат химических наук; Артющенко П.В., кандидат физико-математических наук; Бородина Е.В., кандидат химических наук, доцент.

Были заданы вопросы:

- От чего зависят формы нахождения элементов в окружающей среде? В чём заключается новизна работы? Где проводилась апробация работы?

-Чем объясняется низкая степень десорбции Cr(VI) органическими кислотами? Оценивалось ли нахождение Cr и As в природных водах в виде комплексов с органическими веществами?

-Какими параметрами можно охарактеризовать разработанные методики? Укажите преимущества разработанной методики по сравнению с сертифицированной.

-Какие кремнеземы были использованы для получения сорбентов? Почему в разработанных методиках использовали кремнеземы, модифицированные только одним полиамином? Какие реакции протекают при сорбции? Каковы характеристики поверхности сорбентов, их кислотно-основные свойства?

-Какие полимеры, кроме использованных вами, могут быть использованы для модифицирования кремнезема с целью получения сорбентов с аналогичными свойствами?

-Какие формы мышьяка, кроме упомянутых вами, могут присутствовать в водах?

-Какова структура комплекса мышьяка с унитиолом? Какова его устойчивость?

-Почему в выводах не указано, что именно было сделано автором впервые? Рекомендовано исправить доклад таким образом, чтобы его структура соответствовала положениям, выносимым на защиту.

-Как определяли селективность концентрирования по отношению к катионам? Каковы ПДК определяемых ионов? Почему в качестве окончания выбран метод ИСП-АЭС?

По всем заданным вопросам соискателем были даны исчерпывающие ответы.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

**Актуальность работы.** Определение форм химических элементов в объектах окружающей среды до настоящего времени остается актуальной задачей. Одним из самых эффективных методов разделения и концентрирования является сорбционный, позволяющий выделить элементы и их химические формы из водных растворов на относительно небольшой массе сорбента. Сорбционный метод может быть использован в условиях, когда отбор проб и их анализ пространственно разнесены, в этом случае в стационарную лабораторию может доставляться твердый концентрат в виде сорбента. Разработка подходов к определению форм химических элементов сочетающих их предварительное сорбционное разделение и концентрирование с последующим элемент-селективным детектированием способствует повышению степени гибридизации сорбционно-атомно-спектроскопических методов анализа. Токсичные химические элементы: хром, мышьяк, селен в природных водах могут находиться в различных степенях окисления – Cr(III) и

Cr(VI), As(III) и As(V), Se(IV) и Se(VI) - которые оказывают неодинаковое воздействие на живые организмы. Хром в окружающую среду попадает преимущественно с промывными и сточными водами гальванических производств, содержащих одновременно Cr(VI) и Cr(III), а мышьяк и селен - в результате окислительного растворения горных пород под действием атмосферных осадков. Кроме того, значительные количества мышьяка поступают в водные объекты со сточными водами производств пестицидов и гербицидов, кожевенных заводов, обогатительных фабрик.

В этой связи работа Оробьёвой А.С., посвященная применению кремнезема, модифицированного полиаминами, для разделения и определения химических форм хрома, мышьяка и селена в различных в природных и техногенных водах является *актуальной*.

**Научная новизна работы.** Впервые для разделения форм хрома, мышьяка и селена, предложены сорбенты на основе кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными полиаминами, позволяющего в диапазоне pH 2 - 6 осуществить количественное отделение Cr(VI) от Cr(III), As(V) от As(III), Se(VI) от Se(IV). Для концентрирования Cr(III) впервые предложен кремнезем, последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо1, а для концентрирования As(III) впервые предложена его сорбция в виде комплекса с унитиолом. Для предварительного отделения Se(IV) от Se(VI) предложено использовать кремнезем, химически модифицированный серосодержащими группами, и сорбцию 4,5-пиазоселенола на обращено фазовом сорбенте с последующим концентрированием Se(VI) на модифицированном полиаминами кремнеземе.

Определены оптимальные условия концентрирования химических форм хрома, мышьяка и селена, в том числе, в виде их комплексов с унитиолом из растворов, их последующего элюирования с поверхности сорбентов.

Предложены различные варианты разделения химических форм элементов в анионной и катионной форме (хром), в виде анионов кислот

различной силы (мышьяк и селен) с использованием модифицированного полиаминами кремнезема.

Для последовательного сорбционного разделения и концентрирования обеих форм одного элемента в динамическом режиме предложена двухколоночная система, позволяющая, в том числе, провести их отдельную десорбцию.

**Практическая значимость работы.** С использованием двухколоночной системы последовательного разделения и концентрирования форм химических элементов разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного и 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 Республики Тыва.

Выработаны рекомендации по использованию сорбентов на основе кремнезема, модифицированного полиаминами для разделения и концентрирования различных химических элементов в зависимости от форм их нахождения в растворах.

**Личный вклад автора.** Автором лично синтезированы все сорбенты на основе кремнезема, проведен сбор и анализ литературных данных по теме исследования, выполнены все эксперименты по сорбции форм хрома, мышьяка и селена в статическом и динамическом режиме синтезированными сорбентами из модельных растворов и реальных образцов вод. Автор лично проводил определение содержания форм элементов в растворах методами спектрофотометрии и люминесценции. Определение элементов атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методами осуществлялось с участием соавторов публикаций. В обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации принимали участие соавторы статей и научный руководитель.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования были представлены на 12 российских и международных конференциях: «Полифункциональные материалы и химические технологии» - Томск, 2013 г.;

«Экоаналитика-2014» - Светлогорск, 2014 г.; «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» - Чебоксары, 2014 г.; «Полифункциональные химические материалы и технологии» - Томск, 2015 г.; «Новые функциональные материалы и высокие технологии» - Черногория, Тиват, 2016 г.; «Третий съезд аналитиков России» - Москва, 2017 г.; «Перспектив Свободный-2017» - Красноярск, 2017 г.; «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» - Иваново, 2018 г.; «Перспектив Свободный 2020» - Красноярск, 2020 г.; «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» - Москва, 2021 г.; «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Туапсе, 2021; «IV Съезд аналитиков России». – Москва, 2022.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus:

1 Losev, V.N. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination / V.N. Losev, S.L. Didukh-Shadrina, A.S. Orobyeva et al. // Journal of Hazardous Materials. - 2021. - V. 407. - ID 124383. (Q1, IF=12,5).

2 Losev, V.N. A new method for highly efficient separation and determination of arsenic species in natural water using silica modified with polyamines / V.N. Losev, S.L. Didukh-Shadrina, A.S. Orobyeva et al. // Analytica Chimica Acta. - 2021. - V. 1178. - ID 338824. (Q1, IF=6,9).

3 Losev, V.N. Speciation of inorganic selenium in natural water by *in situ* solid-phase extraction using functionalized silica / V.N. Losev, S.L. Didukh-Shadrina, A.S. Orobyeva et al. // Anal. Methods. – 2022. – V. 14. – P. 2771-2781. (Q2, IF=3,5).

Диссертация «Разделение и определение химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами» Оробьевой Анастасии Сергеевны соответствует п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия,

масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.), п. 8 «Методы маскирования, разделения и концентрирования», п. 12 «Анализ объектов окружающей среды» паспорта специальности 1.4.2 - Аналитическая химия.

Диссертация «Разделение и определение химических форм хрома, мышьяка и селена в водах с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами» Оробьёвой Анастасии Сергеевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры органической и аналитической химии. Присутствовало на заседании 17 чел. Результаты голосования: «за» - 17 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 2 от 25 октября 2022 года.

Заведующий кафедрой  
органической и аналитической  
химии, доктор химических наук,  
профессор РАН



Оксана Павловна Таран