

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Архиповой Анны Александровны «Сорбенты, нековалентно модифицированные β -дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химии.

Актуальность избранной темы. Развитие сорбционных способов концентрирования аналитов относится к одному из приоритетных направлений в эволюции современных методов разделения в аналитической химии. Динамическая сорбция довольно часто выступает в качестве безальтернативного метода выделения микрокомпонентов особенно при их определении на уровне фоновых концентраций в различных объектах окружающей среды. Это относится и к определению редкоземельных элементов (РЗЭ) в природных водах. Особенно перспективны сорбенты, быстро и просто получаемые нековалентной иммобилизацией реагентов на поверхности сорбентов-матриц. Несмотря на большое число работ, посвященных получению и применению нековалентно модифицированных сорбентов для концентрирования различных элементов, в том числе и на основе β -дикетонов, в этих работах практически не рассмотрены критерии выбора матриц и реагентов, а также не сопоставлена эффективность различных способов модификации сорбентов. В этой связи актуальность диссертационной работы Архиповой А.А., направленной на решение этих вопросов, не вызывает сомнений. Одновременно автору удалось решить весьма важную в практическом отношении задачу определения РЗЭ на уровне фоновых концентраций в морях Северного Ледовитого океана.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Научные положения, вынесенные на защиту, выводы и рекомендации в диссертационной работе Архиповой А.А. подробно аргументированы и логически обоснованы. Для концентрирования РЗЭ в работе применяются известные хелатообразующие реагенты, относящиеся к классу β -дикетонов. При этом автором было впервые проведена оценка влияния гидрофобности β -дикетонов на эффективность модификации выбранных неполярных сорбентов-матриц, а также влияния этого фактора на эффективность последующего сорбционного концентрирования РЗЭ. В качестве критерия гидрофобности реагента был

обоснованно принят часто применяемый для этой цели коэффициент распределения реагента в системе вода – октанол-1. Установлено, что практически по всем показателям лучшим реагентом для концентрирования РЗЭ является 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП), обладающий не максимальной, а средней гидрофобностью. Менее гидрофобный ацетилацетон довольно слабо удерживается неполярной матрицей, а сорбционное нанесение ощутимых количеств более гидрофобных β -дикетониров осложнено из-за их низкой растворимости в воде.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов диссертационной работы Архиповой А.А. базируется на многообразии использованных современных технических средств измерений и критическом анализе полученных результатов. Были исследованы возможности модификации четырьмя β -дикетонами 5 различных по своей природе сорбентов-матриц с различной удельной поверхностью. Установлено, что максимальные коэффициенты распределения реагентов и максимальная динамическая емкость сорбента по реагенту обеспечиваются на сверхсшитом полистироле (ССПС), который имеет самую большую удельную поверхность среди всех исследованных сорбентов. Сочетание ФМБП-ССПС обеспечивает наиболее эффективное концентрирование лантана и других РЗЭ с коэффициентами распределения более 10^3 , что в сочетании с масс-спектрометрическим анализом в индуктивно связанной плазме (МСА-ИСП) позволило решить проблему их определения на уровне фоновых концентраций.

Научная новизна. Одним из важнейших результатов рецензируемой работы, обуславливающих её научную новизну, явилось сопоставление эффективности различных способов модификации сорбентов-матриц реагентами. Установлено, что динамическая сорбция реагента позволяет в несколько раз увеличить динамическую емкость получаемого модифицированного сорбента по сравнению с импрегнированием независимо от используемой матрицы. С привлечением метода ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением автору удалось объяснить причину этого. Как показали полученные результаты, в отличие от динамической сорбции в случае импрегнирования на поверхности сорбента образуются крупные ассоциаты молекул реагента, которые, во-первых, имеют не большую удельную поверхность, а, во-вторых, довольно быстро вымываются при пропускании водной пробы через сорбционную колонку.

Практическая значимость. В диссертационной работе Архиповой А.А. убедительно доказано, что благодаря рациональному выбору неполярной матрицы и β -дикетонов средней гидрофобности можно получать нековалентно модифицированные сорбенты с очень высоким содержанием реагента на уровне (3 – 8) мМ/г. При получении ковалентно модифицированных сорбентов добиться такого содержания функциональных групп, как правило, не удается.

Важным позитивным моментом работы является разработка нескольких практически важных методических подходов, относящихся к стадии десорбции РЗЭ. В частности, установлено, что десорбция с помощью 2 М HNO_3 не приводит к значимому вымыванию реагента ФМПБ независимо от способа модификации сорбента. Это доказывает, что концентрат РЗЭ не содержит реагента, что весьма важно при определении РЗЭ в концентрате методом МСА-ИСП. В работе предложены две эффективные схемы извлечения РЗЭ из реальных объектов при проведении их концентрирования в режимах off-line и on-line. Продемонстрирована правильность разработанных схем и установлены весьма низкие пределы обнаружения РЗЭ на уровне долей нг/л.

Замечания и вопросы к работе не носят принципиального характера, а относятся скорее к форме представления полученных результатов.

1. Выбор БАУ-2, как представителя активных углей, в качестве сорбента-матрицы вряд ли можно признать удачным. Существует большое число активных углей с более высокой удельной поверхностью и более высоким адсорбционным сродством к молекулам органических соединений: БАУ-А, ФАС, ФАД и др.
2. Как следует из табл. 2. автореферата, в работе сопоставлялись сорбенты с несильно, но всё-таки различающимися размерами частиц. Это могло определенным образом повлиять на полученные результаты, но никак не комментируется автором.
3. То же самое относится и к разным концентрациями растворов β -дикетонов при их нанесении на поверхность матриц.
4. Вряд ли можно признать правильным расчёт количества нанесенного реагента на матрицу при импрегнировании, только исходя из концентрации и объема используемого раствора реагента. Более корректным явился бы расчет этого количества по увеличению массы матрицы после импрегнирования.
5. Сорбция лантана на модифицированных сорбентах и оценка их аналитических возможностей осуществлялась с помощью довольно концентрированного раствора – 1

мг/л. В то время как концентрации РЗЭ в реальных объектах могут быть в 10^6 раз меньше. Почему автор не обсуждает вопрос о влиянии концентрации РЗЭ на закономерности их удерживания на исследуемых сорбентах?

6. Предел обнаружения (C_{\min}) в работе рассчитывали, конечно, с помощью не 3σ , а 3σ (сигма) критерия (54 стр. диссертации).

7. Отсутствует информация о размерах сорбционной колонки при выполнении экспрессного сорбционного концентрирования РЗЭ в режиме off-line из большого (500 мл) объема пробы (стр. 119 диссертации).

Перечисленные выше замечания и вопросы не оказывают существенного влияния на научное содержание работы и не меняют высокой оценки диссертации Архиповой А.А.

Заключение. Диссертация Архиповой А.А. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и соответствует критериям предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Архипова Анна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Профессор кафедры аналитической химии СПбГУ

Доктор химических наук, профессор



Родинков Олег Васильевич

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Телефон (812)-428-94-24. Электронная почта o.rodinkov@spbu.ru

06 ноября 2015 г.

Подпись руки О.В. Родинкова заверено.



И.И. Ураженко
 Начальник Управления
 кадров
 06.11.2015

В диссертационный совет Д 501.001.88
при федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»
от Родинова Олега Васильевича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Архиповой Анны Александровны на тему: «Сорбенты, нековалентно модифицированные β -дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Родинов Олег Васильевич, гражданин РФ
2. Доктор химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия, отрасль науки 02.00.00 – химические науки, учёное звание - профессор, должность – профессор.
3. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)
4. 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, Институт химии СПбГУ, тел. (812)428-94-24, e-mail o.rodinkov@spbu.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации
 1. Rodinkov, O.V., A.S. Bugaichenko, A. Yu. Vlasov. Compositional surface-layered sorbents for pre-concentration of organic substances in the air analysis // Talanta. 2014. V. 119. P. 407 – 411.
 2. Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Bugaichenko A.S., Viktorova M.I., Postnov V.N., Novikov A.G. Modification of hydrophobic sorbents by cobalt chloride in order to concentrate low molecular polar organic substances from the air for subsequent gas chromatographic determination // Talanta. 2015. V. 144. P. 427– 431.
 3. Rodinkov O.V., Zhuravljova G.A., Vaskova E.A., Platonov I.A. Potassium fluoride as a selective moisture trapping agent for SPE-TD-GC-FID determination of volatile organic compounds in air // Analyt. Methods. 2015. V. 7. P. 458–465.
 4. Родинов О.В., Журавлёва Г.А., Маслякова А.А., Петрова М.В., Москвин Л.Н. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных полярных органических соединений из влажного воздуха для последующего газохроматографического определения // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 4. С. 347-351.
 5. Родинов О.В., Москвин Л.Н. Поверхностно-слоистые сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических веществ из водных и газовых сред // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 908 – 916.
 6. Москвин Л.Н., Родинов О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. — Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012. — 348 с.

Доктор химических наук по специальности 02.00.02
отрасль науки 02.00.00
профессор

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ

ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛЬНЫЙ
ПОЛТАНОВА Е.Н.



Родинов О.В.