

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель директора ФГБУН
Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН
Член-корреспондент РАН, профессор
Л.И. Лобковский
«03» ноября 2015

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 химия.

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Диссертационная работа А.А. Архиповой посвящена исследованию сорбционных свойств неполярных и малополярных матриц, модифицированных β -дикетонами, для возможного динамического концентрирования редкоземельных элементов (РЗЭ) из природных вод и последующего определения методом ИСП МС.

Сорбционное концентрирование, рассматриваемое в работе, по сравнению с такими «рутинными» методами как экстракция, соосаждение и др. обеспечивает высокую степень извлечения аналита, быстрое разделение компонентов пробы, и представляется весьма технологичным, особенно при использовании в проточных системах анализа. Нередко, для решения таких задач используют сорбенты с привитыми функциональными группами, однако привить к поверхности выбранных матриц можно не все функциональные группы. Кроме того, необходимость химического синтеза неизбежно приводит к удорожанию привитых сорбентов. В связи с этим для разделения/концентрирования элементов перспективно использование сорбентов с нековалентно иммобилизованными комплексообразующими реагентами. Вместе с тем литературные данные лишены систематической информации касающейся выбора подобных сорбентов и соответствующих реагентов, технологий их получения, подбора эффективных приемов использования в целом, и в концентрировании РЗЭ в частности. Рассматриваемая диссертационная работа направлена на восполнение этого пробела, что определяет её несомненную актуальность.

Новизна исследований и полученных результатов

Диссертантом получен ряд сорбентов высокой ёмкости на основе малополярных матриц разной природы с нековалентно иммобилизованными β -дикетонами и впервые

проведено сравнительное исследование их характеристик (емкость, коэффициенты распределения, изучено влияние гидрофобности реагента).

Проведено сравнение эффективности извлечения РЗЭ из растворов на сорбентах, полученных импрегнацией реагента на неполярных матрицах или его сорбцией из водного раствора. Показано, что вторые существенно более эффективны и устойчивы, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Впервые показано для изученных систем – чем выше полярность органического растворителя, используемого для импрегнирования, тем эффективнее сорбция аналита на полученном сорбенте.

Проведено сравнение эффективности извлечения РЗЭ с использованием различных процедур концентрирования, в том числе при извлечении комплексов РЗЭ с β -дикетонами, полученных в потоке, на неполярных матрицах.

Предложены варианты off-line и on-line анализа РЗЭ. Установлено, что РЗЭ наиболее эффективно извлекаются из больших объемов растворов на сверхситом полистироле с сорбированным ФМБП. Показано, что при работе с малыми объемами растворов, целесообразнее РЗЭ концентрировать сорбцией гидрофобного комплекса получаемого в потоке на неполярной матрице способом, поскольку в этом случае круг применяемых сорбентов расширяется.

На примере предложенных сорбционных систем впервые проведено сравнение режимов ввода концентратов в ИСП масс-спектрометр с точки зрения пределов обнаружения и показана возможность анализа не только «кислых», но и спиртовых концентратов.

Значение результатов диссертации для науки и производства

В качестве целевого объекта исследования диссертантом были выбраны редкоземельные элементы – их состав один из наиболее информативных индикаторов (трассеров) геохимических процессов. Однако их малая распространенность в природных объектах на фоне присутствия макрокомпонентов требует дополнительных аналитических процедур перед определением стандартными методами анализа. Практическое значение работы заключается в том, что предложены перспективные сорбционные системы и ряд возможных методик (в режимах off-line и on-line) для высокочувствительного сорбционно-ИСП МС определения РЗЭ в водных растворах, и, в частности, в морской воде.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа А.А. Архиповой состоит из введения, 5 глав и выводов, имеет общий объем 155 страниц, включая 36 рисунков, 23 таблицы и список литературы из 194 наименований.

В первой главе автор на основе литературных данных показывает широту применения методов сорбционного концентрирования в виде гидрофобных комплексов элементов на неполярных матрицах. Систематизированы данные по применению нековалентно модифицированных сорбентов для концентрирования элементов. Подробно рассматриваются виды малополярных матриц, этому посвящена значительная часть литературного обзора. Рассматриваются способы модификации этих сорбентов и способы десорбции аналита. В выводах к главе автор перечисляет наиболее часто встречающиеся реагенты, однако, к сожалению, нет обоснования использования β -дикетонов в качестве объекта исследования.

Вторая глава описывает экспериментальную часть работы, используемые реагенты и методы исследования. В данной главе описываются методические стороны получения сорбентов, способов концентрирования и определения РЗЭ; дано краткое описание объектов анализа – образцов морской воды. В данной главе, в целом характеризующей диссертанта, как профессионального аналитика, имеется два небольших замечания (здесь и далее замечания к работе приводятся в нумерованном списке):

1. Не объясняется выбранная концентрация реагента для указанных неполярных сорбентов (раздел 2.3.2 и далее в диссертации). Если это литературные данные, то необходимо привести источники.

2. В п. 2.3.4 не поясняется как проводили спектрофотометрическое определение La, который в элюате, возможно, может находиться в виде комплексов с β -дикетонами. Должно быть указание, в каких условиях и с каким реагентом проводили фотометрию.

Третья глава посвящена выбору реагентов из ряда β -дикетонов с точки зрения сорбции или импрегнации на обращённо-фазовых сорбентах, для последующего использования их в концентрировании РЗЭ (в данной главе – на примере La). Для этого была изучена иммобилизация реагентов (β -дикетонов) на матрицах $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ и сверхсшитом полистироле (ССПС) разными способами – сорбцией из раствора и импрегнацией. Были получены динамические кривые выхода реагентов при сорбции на C_{16} -силикагеле и ССПС, рассчитаны коэффициенты распределения реагентов и определен реагент, дающий максимальную емкость по своему содержанию. Им оказался 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП). Экспериментальным путем показано преимущество нековалентного закрепления реагента – возможность получать модифицированные сорбенты с высоким содержанием реагента – 3 – 8 мМ/г. При получении привитых сорбентов добиться такого содержания функциональных групп, как правило, не удается.

Исследованы методы иммобилизации матриц – сорбция и импрегнация. Показано, что сорбционный метод приводит к большей емкости по лантану, а импрегнацию предпочтительно проводить из полярного растворителя. Исследовано вымывание реагента (ФМБП) из матрицы, показано, что в качестве элюента предпочтительно использовать 2М HNO_3 . По отношению к вымыванию наиболее устойчив сорбент на основе ССПС, полученный модификацией реагентом ФМБП из раствора. Проведено исследование поверхностей полученных сорбентов физическими методами – электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Этот раздел работы в целом производит хорошее впечатление тщательностью и профессионализмом исполнения. Всесторонне исследованы сорбционные характеристики неполярных матриц и реагентов, выводы к главе 3 хорошо обоснованы и полностью отражают описанные результаты. По этому разделу имеются следующие замечания:

3. Ввиду большого экспериментального материала нарушена логика изложения, так, сначала сравниваются импрегнированные сорбенты с полученными сорбцией. А потом оказывается, что импрегнация может быть разной в зависимости от типа растворителя. При этом в подписях к рисункам 3.3.- 3.5 и в табл. 3.3. не указан тип растворителя, и читателю остается догадываться о том, что это был, вероятно, этанол.

4. При обсуждении эффективности сорбента по отношению к извлечению лантана, в зависимости от типа закрепляемого реагента автор обсуждает их гидрофобность. Но нигде, включая литературный обзор, не рассматриваются константы комплексообразования La с выбранными реагентами, что на наш взгляд может оказаться ключевым параметром определяющим эффективность сорбции (например, стр. 70, последний абзац).

Четвертая глава посвящена выбору малополярной матрицы из ряда сорбентов разных классов. Автор на примере эффективности извлечения лантана исследует способ получения сорбента (импрегнирование или сорбция). При этом исследованы не только ССПС и гексадецилсиликагель С16, но и ряд других неполярных матриц: поливинилиденфторид Ф2М, активный уголь БАУ-2, непористый углеродный сорбент ENVI-Carb. Несмотря на повторение уже имеющихся результатов, с целью рассмотрения их с иных точек зрения, данная работа была бы не полной без исследования влияния состава малополярных матриц и структурных характеристик их поверхности на эффективность и устойчивость сорбентов.

5. Тем не менее, очередное сравнение в пункте 4.2.2. импрегнированных и полученных сорбцией сорбентов, но в уже «расширенном составе» используемых матриц после обсуждения этого вопроса в п. 3.3 излишне (ср. табл. 4.4. и табл.3.3).

При исследовании способов концентрирования РЗЭ диссертант сравнивал возможность концентрирования La сорбцией на модифицированных сорбентах и сорбцией гидрофобного комплекса получаемого в потоке на неполярной матрице.

6. В этой связи, не очень ясно, почему в качестве альтернативы использованию модифицированных сорбентов рассматривается только образование комплекса в потоке и не сравнивается с предварительным образованием комплекса в статических условиях с последующей его сорбцией на неполярной матрице. Во-первых, кинетика реакции в потоке может отличаться от равновесных условий, и давать иные результаты. Во-вторых, известно, что в большинстве случаев он-лайн системы демонстрируют плохую воспроизводимость (хуже 10 отн. %) [Zhang, Nozaki, 1996]. В-третьих, автор в актуальности исследований указывает на недостаточность методических работ в области концентрирования, а сам упускает такой вариант из виду. Приведенный автором довод на стр. 32 «Такой способ (он-лайн) имеет ряд достоинств по сравнению с получением комплексов в статических условиях – за счет снижения потерь аналита из-за сорбции гидрофобных комплексов на стенках посуды и шлангов, требуемых малых объемов аналита и реагента, возможности автоматизации процедуры концентрирования» не убедителен. Контакты с посудой и шлангами есть во всех методах. А малые объемы образцов в настоящий момент используют даже при проведении экстракционного концентрирования РЗЭ из морской воды (требуется всего 10 мл [Lawrence, 2007]).

Последняя **пятая глава** посвящена сорбционно-спектрометрическому определению РЗЭ в морских водах. Собственно эта глава является практическим приложением исследований автора в области сорбционных характеристик модифицированных неполярных сорбентов. Диссертант предпринял попытку разработки методов определения РЗЭ в природных водах. Разработка велась в нескольких направлениях – с использованием модифицированных сорбентов в off-line варианте, а также с использованием предложенных систем реагент-сорбент при on-line сочетании концентрирования и определения элементов.

7. Однако, близость пределов обнаружения методики к содержаниям РЗЭ в морской воде, и в off-line, и в on-line вариантах (табл. 5.2-5.7), не позволяет проводить их достоверное определение. В работе приводятся результаты определения РЗЭ в водах Карского и Белого морей. К сожалению, данных по лантану и церию нет, а церий ключевой элемент среди РЗЭ в океане. Данные по лутецию и туллию ниже предела обнаружения. Показаны относительные стандартные отклонения для сверхвысоких введенных содержаний РЗЭ (они не превышают 0.08), и стандартные отклонения для растворенных РЗЭ в морской воде. Они ожидаемо велики, например, для гольмия

половина от содержания. Для лантана, наоборот, не очень большие, но автор уменьшает воспроизводимость определения в 10 раз (или это ошибка с десятичной запятой).

По данной главе есть ещё несколько следующих замечаний:

8. Нет описания экспериментов по десорбции. Возможно, большой объем экспериментального материала не позволяет охватить все методологические аспекты. Однако хотелось быть уверенным, что используемый для десорбции объем HNO_3 , концентрация HNO_3 и скорость десорбции достаточны для элюирования всех РЗЭ.

9. Для определения РЗЭ в морской воде строились градуировочные зависимости (табл. 5.2.). Для этого брали 500 мл дистиллята и в него вводили довольно высокие для морской воды концентрации РЗЭ от 5 до 50 мкг/л, это все концентрировали на колонке и анализировали на масс-спектрометре (стр. 119). Автором не обсуждается, с чем связан такой выбор концентраций РЗЭ для градуировочного графика. Содержания РЗЭ в морской воде обычно не превышают 10 нг/кг для самых распространенных РЗЭ [Дубинин, 2006]. Возникает вопрос: использовались ли эти градуировки только при работе с введенными РЗЭ или также и для определения РЗЭ в морской воде? Для морской воды было бы предпочтительно использовать градуировочные графики, которые включают природные содержания РЗЭ.

10. Уравнения градуировочного графика для индивидуальных РЗЭ выглядят странно (табл. 5.2.). Они должны связывать количество импульсов в секунду с концентрациями РЗЭ в стандартных растворах. В приведенных линейных уравнениях тангенсы углов наклона близки к 1. Возможно, сравниваются введенные и полученные концентрации РЗЭ? Эти данные не обсуждаются, но было бы хорошо их обсудить в работе.

При рассмотрении работы в целом следует отметить, что работа написана хорошим научным языком, легко читается. Материал подан в наглядной форме, сопровождается достаточным количеством иллюстративного материала. К достоинствам работы следует отнести наличие выводов к каждой отдельной главе.

11. Вместе с тем, работа не свободна от технических огрехов. Так, на рис. 3.12 невооруженным глазом можно увидеть, что рисунки а) и с) – это одна и та же фотография. Небрежно описана методика приготовления сорбентов с заданной емкостью (стр. 95). Предполагается, что готовили сорбенты разной емкости – 1 и 2 ммоль/г, почему тогда количество используемого реагента в обоих случаях одинаковое?

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Достоверность полученных диссертантом аналитических результатов и работоспособности методов не вызывает сомнений. Все основные результаты и выводы

работы обоснованы высоким теоретическим и экспериментальным уровнем проведенных исследований. Правильность анализа морской воды подтверждена стандартными методами.

Полученные диссертантом результаты могут быть использованы при разработке методик анализа редкоземельных элементов в растворах, в методических работах направленных на концентрирование следовых элементов в природных и морских водах и представляют научный интерес для специалистов в области аналитической химии (ГЕОХИ РАН, МГУ, ИО РАН, ИМГРЭ и других).

Высказанные выше замечания (1-11) носят рекомендательный характер и не влияют на высокую положительную оценку диссертационной работы А.А. Архиповой. Диссертационная работа направлена на решение актуальной научной задачи в области аналитической химии – разработке сорбентов, нековалентно модифицированных β -дикетонами и методов концентрирования редкоземельных элементов из водных растворов. Автореферат соответствует тексту диссертации. Основные результаты отражены в публикациях диссертанта (5 статей, из списка ВАК – 4) и доложены на всероссийских и международных совещаниях.

Представляемая к защите диссертационная работа А.А. Архиповой на тему «Сорбенты, нековалентно модифицированные β -дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов», является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, 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 её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании Учёного Совета геологического направления ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН (протокол №56 от 28 октября 2015 г.).

Заведующий лабораторией геохимии
ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Доктор химических наук

А.В.Дубинин

117997 Москва, Нахимовский проспект, д.36
E-mail: dubinina@ocean.ru

Старший научный сотрудник лаборатории геохимии
ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Кандидат химических наук

М.Н.Римская-Корсакова



Верно:

Зав. Капсулярией ИО РАН

Ильинская
06.11.15

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

от заместителя директора Института океанологии
им. П.П.Шишова РАН
члена-корреспондента РАН Лобковского Л.И.

Настоящим выражаем согласие выступить ведущей организацией 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.

Сведения о ведущей организации:

1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт океанологии им.П.П.Шишова Российской Академии наук (ИО РАН)
2. 117997 Москва, Нахимовский проспект, 36
3. 117997 Москва, Нахимовский проспект, 36
4. 117997 Москва, Нахимовский проспект, 36, телефон 8-499-1245990, E-mail Lobkovsky@ocean.ru
5. Список основных публикаций сотрудников организации за последние 5 лет (указать 3-4 публикации).

Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н. Геохимия редкоземельных элементов в донных отложениях Бразильской котловины Атлантического океана// Литология и полезн. ископ. 2011. №1. С.3-20.

Дубинин А.В., Демидова Т.П., Кременецкий В.В., Кокрятская Н.М., Римская-Корсакова М.Н., Якушев Е.В. Определение восстановленных форм серы в анаэробной зоне Черного моря: сравнение методов спектрофотометрии и иодометрии. // Океанология. 2012. Т.52. №2. С.200-209.

Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Бережная Е.Д., Римская-Корсакова М.Н., Демидова Т.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в осадках и марганцевых микроконкрециях Ангольской котловины// Литология и полезн. ископ. 2013. №3. С.191-214.

Dubinina A.V., Dubinina E.O., Demidova T.P., Kokryatskaya N.M., Rimskaya-Korsakova M.N., Kossova S.F., Yakushev E.V. Stable isotope evidence for the Bottom Convective Layer homogeneity in the Black Sea// Geochemical Transactions. 2014, 15:3. DOI: 10.1186/1467-4866-15-3

Доктор физико-математических наук (25.00.10
Геофизика, геофизические методы поиска
полезных ископаемых), член-корреспондент РАН

Лобковский Л.И.

