

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации
Архиповой Анны Александровны
«Сорбенты, нековалентно модифицированные β -дикетонами, для концентрирования
редкоземельных элементов», представленной
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы диссертации

Для определения низких концентраций элементов используются комбинированные методы анализа, сочетающие предварительное сорбционное концентрирование элементов и их последующее определение. Создание новых сорбентов, способных извлекать определенные ионы металлов и осуществлять их последующее определение в растворе после элюирования сорбированных компонентов спектроскопическими методами, является перспективным направлением.

Для сорбционного концентрирования ионов металлов широко используются комплексообразующие сорбенты с ковалентно закрепленными функциональными группами. Альтернативой сорбентам с химически закрепленными функциональными группами являются сорбенты с нековалентно закрепленными органическими реагентами на поверхности твердых фаз. Способы получения сорбентов с нековалентно закрепленными группами отличаются простотой получения, часто не требуют использования органических растворителей. В качестве твердых матриц данных сорбентов используются органические полимеры, угли, оксиды металлов и др.

Эффективность закрепления органических реагентов на данных твердых матрицах определяется как природой твердой матрицы, так и природой самого реагента.

В этой связи работа Архиповой А.А., посвященная исследованию эффективности закрепления β -дикетонов в зависимости от способа модифицирования, природы реагента и матрицы и использованию полученных сорбентов для концентрирования и последующего масс-спектрометрического определения редкоземельных элементов, является актуальной.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Определены закономерности модифицирования неполярных матриц сорбентов (гексадецилсиликагель, сверхсшитый полистирол, поливинилиденфторид, активный уголь, графитизированный углеродный сорбент) четырех β -дикетонов (ацетилацетон, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он, теноилтрифторацетон, пивалоилтрифторацетон) в статическом и динамическом режимах в зависимости от способа нанесения реагента (сорбционный, импрегнирование), природы матрицы и гидрофобности органического реагента. Показано, что наибольшая емкость сорбентов и устойчивость закрепления органического реагента достигается сорбцией реагента из водной среды. На примере сорбции лантана определена эффективность извлечения редкоземельных элементов в зависимости от способа получения сорбента (сорбция реагента из раствора, импрегнирование), а также сорбцией комплексов РЗЭ полученных в потоке при смешении растворов, иона металла и реагента.

Осуществлен выбор наиболее эффективного сорбента для концентрирования редкоземельных элементов – сорбент на основе сверхсшитого полистирола модифицированного 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном сорбцией из раствора.

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, а объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Примененные приборы, реактивы, методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Для оценки правильности

полученных результатов использованы традиционные способы: проведение исследования на модельных растворах, использование метода «введено-найдено».

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе.

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на достаточно большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Практическая значимость работы

Предложен способ получения сорбентов методом сорбционного модифицирования поверхности неполярных сорбентов β -дикетонами и сорбенты для группового концентрирования редкоземельных элементов. Разработаны методики сорбционно-масс-спектрометрического определения редкоземельных элементов в морских водах с предварительным концентрированием в on-line и off-line режимах.

Достоинства и недостатки по содержанию и оформлению автореферата

Автореферат Архиповой А.А. в полной мере отражает цели, содержание и основные результаты выполненной научно-исследовательской работы. Материал последовательно и логично изложен. Сопоставление заявленных целей с изложенными результатами позволяют сделать вывод о полной завершенности исследования с получением новых и значимых как научных, так и практических результатов.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, из них 4 в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 5 тезисах докладов.

По материалу автореферата следует сделать некоторые замечания:

1. На стр. 9 автореферата приведены данные по устойчивости закрепления 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБА) на поверхности неполярных сорбентов при пропускании дистиллированной воды, ацетатно-аммонийного буферного раствора, этанола и 2 М азотной кислоты. Без комментариев остался интересный факт, что нанесенный реагент десорбируется (в разной степени) с поверхности модифицированных сорбентов дистиллированной водой, водным буферным раствором, но не десорбируется водным раствором азотной кислоты независимо от способа модифицирования сорбента (сорбционный или импрегнирование). Известно [Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. М.: Наука, 1986], что в разбавленных растворах кислот β -дикетоны протонируются, что приводит к уменьшению их гидрофобности и судя по приводимым в автореферате пояснениям должно приводить к десорбции реагента с поверхности малополярных матриц.
2. Приведенное на стр. 19 автореферата заключение о том, что пределы обнаружения элементов при on-line определении из 10 мл раствора соответствуют пределам обнаружения достигаемым при концентрировании в off-line режиме из 500 мл раствора требует детального обоснования. Известно, что пределы обнаружения при сорбционно-спектроскопическом определении элементов пропорционально снижаются при увеличении коэффициента концентрирования. Исходя из данных приведенных на рис. 5 объем элюента необходимый для получения полного профиля аналитического сигнала составляет 2-2,5 мл, что при использовании 10 мл исходного раствора соответствует коэффициенту концентрирования равном 4-5, что как минимум в 10 раз меньше коэффициента концентрирования достигаемому при концентрировании из 500 мл раствора.
3. Для подтверждения правильности получаемых результатов с помощью разработанной методики автор использовал метод добавок (метод «введено-найдено»). Однако

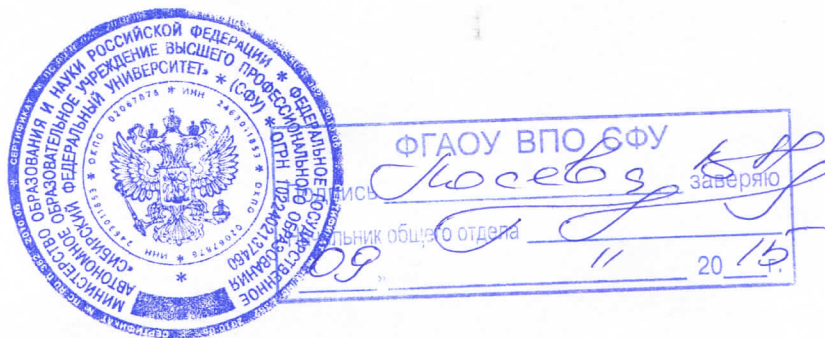
выбранные добавки в сотни и тысячи раз превышают содержание определяемого элемента в морской воде (табл. 13 и 15).

Высказанные замечания не являются принципиальными и не снижают положительную оценку диссертационной работы. Анализ материалов автореферата позволяет заключить, что диссертационная работа «Сорбенты, нековалентно модифицированные β -дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов» соответствует п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор – Архипова Анна Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
Старший научный сотрудник
Научно-исследовательской части
Сибирского федерального университета

Лосев Владимир Николаевич

09.11.2015



Почтовый адрес: 660041 г. Красноярск,
пр. Свободный, 79, НИИЦ «Кристалл» СФУ
Тел: +7(391)206-20-10
e-mail: losevvn@gmail.com

Организация: ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл».

Докторская диссертация Лосева В.Н. по специальности 02.00.02 – аналитическая химия