

УТВЕРЖДАЮ

Вр.и.о. ректора

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный  
Университет имени Н.Г. Чернышевского»

Д.ф.н.

Елина Е.Г.

«12»

2014 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Петровой Юлии Сергеевны «Физико-химические свойства и аналитическое применение сульфозетилированного хитозана для определения меди и серебра», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

В настоящее время имеется широкий арсенал физико-химических методов количественного определения тяжелых металлов. В тоже время, их прямое определение на уровне микроколичеств в природных и техногенных объектах со сложной структурой матрицы затрудняет анализ и приводит к снижению точности, селективности и чувствительности. Необходимой стадией определения в таких случаях выступает предварительное сорбционное концентрирование. Одним из перспективных сорбентов может быть ионогенный полисахарид – хитозан, который обладает значительной емкостью, доступностью, нетоксичностью, что является важнейшим преимуществом с точки зрения «зеленой химии». Процессы сорбции обусловлены анионным обменом с протонированной аминогруппой, адсорбцией на гидроксильных группах, образованием донорно-акцепторных комплексов, гидрофобными взаимодействиями и их различными комбинациями. Получение химически модифицированных сорбентов для концентрирования тяжелых металлов – токсикантов и последующего простого, экспрессного и надежного контроля содержания остается важной практической задачей. Для достижения высокой селективности сорбции перспективным является сульфозетилирование хитозана. В связи с этим, диссертационная работа Петровой Ю.С. **актуальна**, своевременна и посвящена поиску **новых сорбентов** для предварительного сорбционного концентрирования и разделения

металлов с их последующим инструментальным определением в природных и сточных водах. **Цель работы** определена автором как выявление закономерностей селективного извлечения и концентрирования ионов переходных и щелочноземельных металлов сорбентами на основе хитозана в зависимости от степени его сульфэтилирования и выбор наиболее перспективных производных для разработки методик селективного определения ионов металлов в различных объектах. Для достижения поставленной цели диссертантом определены константы диссоциации функциональных групп таурина и несшитых N-2-сульфэтилхитозанов с различными степенями модифицирования; установлены обменная емкость и коэффициенты влагоемкости сорбентов; рассчитаны константы устойчивости комплексов таурина с ионами металлов; изучено влияние степени сульфэтилирования хитозана на его сорбционные свойства в статическом и динамическом режимах; найдены условия динамического концентрирования ионов металлов и разработаны методики их сорбционно-спектроскопического определения; проведена аттестация угольно-пастовых электродов, модифицированных предложенным сорбентом, для применения в качестве потенциметрических сенсоров на ионы серебра (I) и меди (II); разработаны методики потенциметрического определения массовой доли серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях.

Структура диссертационной работы традиционна: она включает обзор литературы (1 глава), описание объектов и методов исследования (глава 2), пять глав, в которых приводятся и обсуждаются основные экспериментальные результаты, выводы и список использованных библиографических источников.

**Обзор литературы** представляет систематизированную информацию о сорбционных свойствах хитозана и его производных для концентрирования меди (II) и серебра (I). Рассмотрены возможности применения модифицированных и композиционных сорбентов на основе хитозана. Выявлены основные свойства угольно-пастовых электродов как потенциметрических сенсоров для определения меди (II) и серебра (I), а также отмечено влияние модификатора на электрохимические свойства электродов. Сделанные из обзора литературы выводы легли в основу постановки цели и задач исследования.

**Во второй главе** диссертации представлены характеристики используемых реактивов, объектов исследования и применяемой аппаратуры, некоторые стандартные методики эксперимента. Использование таких современных методов исследования, как ЯМР-, ИК-Фурье спектроскопии и других вариантов спектроскопии, термического

анализа, масс-спектрометрии позволило корректно охарактеризовать результаты эксперимента, а также получить и обработать количественные аналитические в соответствии с требованиями метрологического обеспечения, и свидетельствует о высокой квалификации диссертанта, **достоверности** полученных результатов.

В **третьей главе** приведены результаты изучения протолитических и комплексообразующих свойств таурина и N-2-сульфоэтилхитозанов. Потенциометрическим методом установлены значения показателей констант кислотной диссоциации сульфо- и аминокруппы таурина и несшитых сульфозтилхитозанов. Константы кислотной диссоциации аминокрупп в составе N-2-сульфоэтилхитозанов уменьшаются с увеличением степени модифицирования сорбента. Таурин и N-2-сульфоэтилхитозаны образуют наиболее устойчивые комплексные соединения с ионами меди (II) и серебра (I), в то время, как устойчивость комплексов с ионами других переходных металлов уменьшается с увеличением степени сульфозтирования хитозана. Сделан вывод, что таурин и несшитые N-2-сульфоэтилхитозаны являются перспективными прекурсорами для синтеза высокоселективных сорбентов меди (II) и серебра (I).

**Четвертая глава** посвящена исследованиям сорбционных свойств N-2-сульфоэтилхитозанов (СЭХ), сшитых глутаровым альдегидом. Показано, что обменная емкость зависит от степени сульфозтирования сорбентов и уменьшается с ее увеличением. Отмечена избирательность сорбции СЭХ 0.3 по отношению к ионам меди (II) и серебра (I). С увеличением степени модифицирования хитозана селективность сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) увеличивается, что подтверждается данными и соответствующими значениями коэффициентов селективности. Показано влияние природы буферного раствора, степень сульфозтирования, сшивки хитозана на избирательность сорбции ионов меди (II) и серебра (I). Изучена кинетика сорбции, установлено, что наибольшим средством сорбент обладает по отношению к ионам серебра(I), а наибольшей емкостью к ионам меди(II).

В **пятой главе** представлена разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди с предварительным концентрированием с помощью сшитого N-2-сульфоэтилхитозана (СЭХ 0.5). Преимущество предлагаемой методики заключается в использовании высокоселективного сорбента на основе доступного полимера. В **шестой главе** изучены условия получения угольно-пастовых электродов с различной степенью модифицированных сорбентов, их электрохимических свойств и возможность использования в качестве потенциометрических сенсоров для

определения меди (II) и серебра (I). **Седьмая глава** посвящена разработке методики потенциометрического определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях. Безусловным достоинством диссертационной работы является ее **практическая значимость**, которая заключается в **аттестации и внедрении** методики определения серебра в припоях различных марок методом осадительного потенциометрического титрования, в производство на ФГУП «НПО автоматики имени академика Н.А. Семихатова». Разработана методика сорбционно-спектроскопического определения меди (II) в природных и питьевых водах с использованием сорбента СЭХ 0.5. Примеры практического применения не исчерпывают всех возможностей использования полученных результатов, а лишь открывают пути для дальнейших интересных находок.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в систематическом изучении физико-химических свойств ранее не используемых в анализе сорбентов на основе сульфозетилованных хитозанов, обобщение которых позволило установить основные критерии выбора сорбента различной степени модифицирования для селективного извлечения ионов меди (II) и серебра (I). Показано влияние степени сульфозетилирования хитозана, природы буферного раствора, кислотности среды и др. факторов на селективность сорбции серебра (I). Предложен механизм сорбции различных ионов металлов. Изготовлены угольно-пастовые электроды, модифицированные предложенным сорбентом (СЭХ 0.5) и изучено влияние степени модифицирования угольно-пластовых электродов на потенциометрическое определение меди (II) и серебра (I).

Диссертация написана хорошим литературным языком, изложена на 182 листах машинописного текста, иллюстрирована большим числом рисунков (35) и таблиц (32). Список литературы содержит 228 наименований.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует указанной специальности. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основные результаты диссертации нашли отражение в 12 публикациях, в том числе в 2 ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, доложены на престижных международных и всероссийских конференциях.

По работе можно сделать несколько замечаний:

1. Допущены неточности при оформлении работы: цель и задачи упоминаются по тексту диссертации дважды, но отличаются по содержанию (стр.6, стр. 40);
2. Вряд ли ионы цинка (II) и меди (II) можно отнести к легко гидролизующимся металлам (стр.46);
3. Автор утверждает о закономерностях влияния степени сульфэтилирования на селективные свойства хитозана (стр.74 табл. 4.3), установленных зависимостях уменьшения сорбции ионов металлов с увеличением степени сульфэтилирования хитозана (рис. 4.2-4.4), но не подкрепляет эти выводы графическими зависимостями. На стр. 73 представлены лишь графики, отражающие влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов, не позволяющие сделать вывод о заявленных зависимостях или закономерностях;
4. В таблицах 5.1, 5.2 при оценке правильности определения новой методики следовало бы воспользоваться сопоставлением расчетного и табличного  $t$ -критерия. Результаты, представленные в таблице 7.1 так же можно дополнить сопоставлением расчетных и табличных  $F$ -,  $t$ - критериев.
5. Было бы уместным сделать короткие выводы – обобщения после каждой из глав диссертации.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку рецензируемой работы. Полученные в ней результаты могут найти применение и развитие в научных и учебных центрах, работающих в области разделения и концентрирования неорганических компонентов – в Московском, Воронежском, Саратовском государственном университетах, ГЕОХИ РАН (Москва). Результаты работы могут быть востребованы и внедрены в производственных лабораториях, санитарных лабораториях промышленных предприятий, лабораториях Роспотребнадзора различного уровня.

Таким образом, диссертационная работа Юлии Сергеевны Петровой, направленная на разработку методики сорбционного концентрирования ионов меди и серебра из растворов с помощью сорбента на основе N-2-сульфэтилхитозана с последующим определением, по актуальности решаемой проблемы, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения и научной значимости, соответствует требованиям, установленным п. 9 “Положения о присуждении ученых степеней” утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №

842, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющее существенное значение для развития теории и практики методов аналитической химии, основанных на использовании сорбционного концентрирования, а ее автор - Петрова Ю. С., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета (протокол № 13 от 6 мая 2014 года). Присутствовало на заседании 8 человек профессорско-преподавательского состава. Результаты открытого голосования: «за» - 8 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Отзыв составлен доцентом кафедры аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет», доктором химических наук Смирновой Татьяной Дмитриевной.

Зав. кафедрой аналитической химии  
и химической экологии ФГБОУ ВПО  
«Саратовский государственный университет  
имени Н.Г.Чернышевского, д.х.н., доцент

Т.Ю.Русанова

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1

Телефон: 8(8452)51-64-11

Электронная почта: tatyana\_rys@yandex.ru

