

ОТЗЫВ

официального оппонента Михаила Ивановича Дегтева на диссертационную работу Петровой Юлии Сергеевны на тему «Физико-химические свойства и аналитическое применение сульфэтилированного хитозана для определения меди и серебра», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Для повышения чувствительности и селективности инструментальных методов анализа часто применяют предварительное сорбционное концентрирование, при этом особую значимость приобретает необходимость селективного концентрирования аналита, которое дает возможность определения ионов металлов в элюате менее селективными и доступными методами по сравнению с дорогостоящими и сложными по оборудованию методами атомной спектроскопии. Известно, что селективность сорбции может быть увеличена путем ослабления устойчивости комплексных соединений, образуемых в фазе сорбентов.

Эффективной и перспективной матрицей для получения комплексообразующих сорбентов является хитозан, обладающий высокой емкостью, доступностью и, с точки зрения «зеленой химии», биосовместимостью и нетоксичностью. Высокая селективность сорбента достигается за счет сульфэтилирования хитозана, что дает возможность образования шестичленного хелатного цикла с участием амино-, сульфогрупп и ионов металлов. В результате ослабляется основность атома азота аминогруппы, приводящая к дифференцированию свойств хитозана по отношению к ионам металлов. Такие сорбенты безусловно могут найти применение в аналитической химии для селективного выделения и определения микроколичеств ионов металлов. Поэтому их изучение, разработка новых и доступных методов для выделения отдельных химических элементов является важной научной и практической задачей.

В работе Петровой Ю.С. исследованы сорбционные свойства сульфозетилированного хитозана по отношению к ионам 12-ти металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn, Cd, Mn(II), Ag(I), Mg, Ca, Sn, Ba и Pb(II)). Особое внимание уделено меди(II) и серебру(I) – элементам, которые широко используются в промышленности и медицине. Поскольку ПДК элементов, особенно серебра, малы, то для их определения требуются чувствительные методы анализа. В связи с этим исследование сорбционных свойств органических сорбентов на основании хитозана для выделения и определения микроколичеств меди(II) и серебра(I) является актуальной задачей, что подтверждается созданием новых угольно-пастовых электродов (УПЭ).

Автором детально исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства таурина (2-аминоэтансульфоновой кислоты), поскольку последние необходимы для интерпретации селективных свойств сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозанов. Полученные методом потенциометрического титрования значения констант кислотной диссоциации функциональных групп таурина близки и сопоставимы с данными, описанными в литературе. Показано, что с повышением степени сульфозетилирования хитозана основность аминогруппы в его составе уменьшается. Впервые рассчитаны значения констант устойчивости комплексов таурина с ионами магния, кальция, стронция и бария. Показано, что наиболее устойчивыми комплексами таурина с ионами ЩЗЭ являются комплексы состава 2 : 1, при этом с увеличением ионного радиуса катиона значение $\lg\beta_2$ соответствующего комплекса уменьшается, что свидетельствует в пользу образования ионной связи металл-лиганд.

По такой же схеме автором были определены константы устойчивости комплексов таурина с ионами Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ag(I). Значения констант устойчивости уменьшаются от ионов меди(II) к марганцу(II), что соответствует ряду Ирвинга-Вильямса. Установлено, что с

увеличением степени сульфозетилирования хитозана устойчивость его комплексов с ионами металлов также уменьшается.

Наиболее устойчивые комплексные соединения исследуемые хитозаны образуют с ионами меди(II) и серебра(I). На основании полученных закономерностей Петрова Ю.С. считает, что максимальной селективностью обладает сорбент на основе N-2-сульфозетилхитозана (СЭХ) с наибольшей степенью модифицирования.

Автором впервые определены значения сорбционной обменной емкости сорбентов на основе СЭХ по гидроксид-ионам. Величину обменной емкости определяли в статических условиях методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией. Согласно полученным данным коэффициент влагоемкости СЭХ увеличивается с повышением содержания гидрофильных сульфогрупп. По значениям статической обменной емкости сшитых СЭХ, определенным по данным элементного анализа и потенциометрического титрования показано, что образцы СЭХ имеют близкие значения степени сшивки.

Впервые в работе Петровой Ю.С. приведены сведения о влиянии природы буферного раствора и степени сульфозетилирования на селективные свойства сорбентов. Автором исследованы три буферных раствора: аммиачно-ацетатный, аммиачный и ацетатный, включая влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов сорбентами со степенью замещения 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0. Ацетатные буферные растворы оказались неэффективными, а из аммиачно-ацетатных и аммиачных буферных растворов селективно извлекаются серебро и медь(II). Рассчитаны значения коэффициентов селективности $K_{Ag/Zn(Ca,Co)}$, $K_{Cu/Zn(Ca,Co)}$ для СЭХ 0,3 в аммиачно-ацетатном буферном растворе при pH 7,0.

Показано, что с увеличением степени сульфозетилирования хитозана сорбция ионов меди(II) и серебра(I) уменьшается. Однако селективность сорбции серебра значительно увеличивается по сравнению с ионами меди,

дано объяснение этому факту и тому, что из растворов сложного состава оптимальным является аммиачный буферный раствор при pH 5,5-7,0.

В представленной работе впервые исследована кинетика сорбции ионов металлов при их совместном присутствии сшитыми СЭХ со степенью модифицирования от 0,3 до 1,0. Установлено, что в первые 30 мин контакта фаз в значительной степени извлекаются медь(II) и серебро(I). В случае СЭХ 0,3 и СЭХ 1,0 сорбируемость меди и серебра после резкого возрастания в течение 30 мин далее монотонно повышается и достигает максимального значения в течение суток. Для сорбентов СЭХ 0,5 и СЭХ 0,7 дальнейшего увеличения сорбируемости при большем времени контактирования не происходит.

Показано, что степень сшивки сорбентов оказывает значительное влияние на скорость сорбционного равновесия. Определены лимитирующие стадии сорбции серебра и меди(II) в аммиачно-ацетатном буферном растворе. Для оценки вклада, помимо диффузии и хемосорбции в скорость процесса, использованы модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Коэффициенты корреляции, полученные при обработке кинетических кривых сорбции меди(II) и серебра(I) уравнениями диффузионной и химической кинетики, оказались наибольшими для уравнений химической кинетики. При этом с увеличением степени сульфозилирования сорбентов вклад диффузионной кинетики в скорость процесса уменьшается, а химической – возрастает, что свидетельствует о значительном вкладе комплексообразования в скорость процесса сорбции.

Автором исследована динамика сорбции ионов металлов при их совместном присутствии. Впервые показано, что с увеличением степени сульфозилирования хитозана извлечение ионов меди(II) и серебра(I) из растворов сложного состава в динамических условиях уменьшается, а ионов магния, кальция, стронция и бария – увеличивается. Петрова Ю.С. объясняет это, с одной стороны, понижением основности атомов азота аминогруппы и,

как следствие, уменьшением устойчивости комплексных соединений Cu(II) и Ag(I), а с другой – увеличением количества сульфогрупп в составе сорбента, обладающих ионообменными свойствами, что приводит к увеличению степени извлечения ЦЗЭ.

Приведены изотермы сорбции 8-ми ионов металлов, полученные в аммиачно-ацетатном буферном растворе с применением сорбента СЭХ 0,5. Значения сорбционной емкости составляют 1,71 и 1,23 ммоль/г для меди(II) и серебра(I) соответственно. Сорбционная емкость по ионам Co(II), Zn, Cd, Pb(II), Mn(II) и Ni(II) не превышает 0,5 ммоль/г. Существенные отличия в значениях экстракционной емкости автор объясняет неоднородностью поверхности сорбента вследствие наличия сульфо-, гидроксо-, первичных и вторичных аминогрупп, отличающихся по химической активности. Десорбция ионов меди(II) и серебра легко осуществляется 0,1 моль/дм³ раствором азотной кислоты, при этом поверхность сорбентов СЭХ 0,5 и СЭХ 1,0 полностью регенерируется.

На основании проведенных исследований Петровой Ю.С. разработана методика сорбционного извлечения меди в интервале концентраций 0,001-0,1 мг/дм³ ($1,57 \cdot 10^{-5}$ - $1,57 \cdot 10^{-3}$ ммоль/дм³). В качестве сорбента применяли СЭХ 0,5; аммиачно-ацетатный буферный раствор, рН 6,0; навеска сорбента 0,1000 г; скорость пропускания раствора 1-2 см³/мин. Методика определения меди проверена на природных и питьевых водах г. Екатеринбурга. Ее правильность подтверждена методом «введено-найдено».

N-2-сульфоэтилхитозаны использованы в качестве электродноактивных веществ для изготовления угольно-пастовых электродов. Изучено влияние концентрации ионов водорода на работу электродов, а также зависимость ЭДС электродов от кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора, содержащего ионы меди(II) и серебра(I) с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Также изучены области линейности, крутизны электродной функции, пределы обнаружения УПЭ. Показано значительное преимущество

предложенных УПЭ перед известными для определения меди(II) (мембрана из смеси Ag_2S и CuS) и серебра (мембрана из Ag_2S), выпускаемыми промышленностью.

Разработана методика потенциометрического определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях. Проведена аттестация методики. Свидетельство об аттестации выдано Уральским научно-исследовательским институтом метрологии г. Екатеринбург (№251.0328/01.00258/2013 от 12.11.2013).

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 63 приведен ряд устойчивости комплексов переходных металлов с N-2-сульфоэтилхитозанами, который соответствует ряду Ирвинга-Вильямса. В указанном ряду нет ионов железа(II). По какой причине не проводились исследования по сорбции ионов железа(II)?
2. Сорбенты на основе хитозана (стр. 39) модифицировались, как правило, комплексообразующими реагентами (ЭДТА, тиомочевина, этилендиамин, диэтилдитиокарбаминат натрия). Есть ли какие-то данные по применению для этих целей роданина и его производных – известных реагентов на серебро(I)?
3. Почему из аммиачных буферных растворов сорбция меди(II) и особенно серебра(I) выше, чем из аммиачно-ацетатных буферных растворов?
4. Чем можно объяснить тот факт, что значения статической обменной емкости сорбентов, определенные по данным потенциометрического титрования, значительно меньше, чем рассчитанные по данным элементного анализа?
5. Диссертация состоит из семи глав. Может быть, лучше объединить последние три главы (гл. 5-7) в одну.

Указанные замечания не являются принципиальными. Работа представляет собой завершённое исследование, которое соответствует

требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Петрова Юлия Сергеевна – заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой аналитической химии
Пермского государственного национального
исследовательского университета,
д.х.н., профессор Дегтев Михаил Иванович



614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»

anchem@psu.ru

+7 (950) 441-92-94

20.05.2014

