

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по науке Уральского  
федерального университета  
имени первого Президента

России Б. Н. Ельцина

Кружаев Владимир Венедиктович

сентября 2015 года

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Азаровой Юлии Александровны «Сорбционные свойства новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилованных производных хитозана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Современный подход количественного определения переходных и благородных металлов использует широкий арсенал физико-химических методов анализа. В тоже время, прямое определение микроколичеств этих аналитов в природных, техногенных и аналитических объектах со сложной по составу матрицей затрудняет анализ и приводит к снижению точности, селективности и чувствительности. Необходимой стадией определения в таких случаях выступает предварительное сорбционное концентрирование.

Перспективной органической матрицей для формирования сорбционных материалов является ионогенный полисахарид – хитозан, который обладает хорошей емкостью по отношению к ионам d-металлов, является коммерчески доступным и нетоксичным материалом, что является существенным преимуществом с точки зрения подхода «зеленой химии». В случае хитозана процессы сорбции ионов металлов обусловлены ионным обменом, адсорбцией на гидроксильных группах, образованием донорно-акцепторных комплексов, гидрофильно-липофильными взаимодействиями и их различными комбинациями. Химическое модифицирование хитозана приводит к изменению характера его

взаимодействия с ионами металлов, что, в конечном итоге, сказывается на емкости и селективности сорбции. Подробное исследование таких характеристик сорбции является необходимым для новых материалов с целью определения области их дальнейшего использования.

В связи с этим, диссертационная работа Азаровой Ю. А. является **актуальной** и своевременной, поскольку посвящена разработке **новых сорбционных материалов** на основе хитозана и оценке возможности их использования в практике предварительного сорбционного концентрирования и разделения металлов с их последующим инструментальным определением.

**Цель работы** определена автором как исследование сорбционных свойств ряда производных хитозана, установление механизма сорбции ионов благородных металлов и оценка применимости таких производных для аналитического концентрирования указанных ионов. Для достижения поставленной цели диссертантом исследованы сорбционные свойства тиокарбамоилхитозанов (ТКХ) со степенью замещения от 0.4 до 0.9 по отношению к ионам благородных металлов; исследованы сорбционные свойства N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ) и N-(2-(4-пиридил)этил)хитозана (4-ПЭХ) по отношению к ионам переходных и благородных металлов и предприняты усилия для установления влияния структурной изомерии заместителя на сорбционные характеристики пиридилэтилированных производных хитозана; исследованы сорбционные свойства N-(4(5)-имидазолил)метилхитозана (ИМХ) по отношению к ионам переходных и благородных металлов и установлено влияние сшивающих агентов на сорбционные характеристики полученных материалов; установлены механизмы сорбции ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) тиокарбамоильными, пиридилэтилированными и имидазолилметиленовыми производными хитозана; проведена оценка возможности применения пиридилэтилированных, имидазолилметиленовых и тиокарбамоильных производных хитозана для аналитического концентрирования и атомно-абсорбционного определения благородных металлов.

Структура диссертационной работы традиционная и включает литературный обзор (глава 1), описание объектов и методов исследования (глава 2), три главы, в

которых приводятся и обсуждаются основные экспериментальные результаты, выводы и список использованных библиографических источников.

**Литературный обзор** представляет систематизированную информацию о получении и сорбционных свойствах азот- и серусодержащих функциональных производных хитозана. Значительная часть обзора посвящена оценке применения хитозана и его производных для аналитического концентрирования ионов металлов. Следует отметить, что обзор позволяет выявить влияние структурных особенностей сорбента на его свойства и возможность использования в практике атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии. Литературный обзор представлен 110 библиографическими источниками, опубликованными в подавляющем большинстве в течение последних 15 лет. Это дополнительно подтверждает актуальность работы и подчеркивает современный уровень ее планирования и выполнения. На основе заключения обзора сформулирована цель работы и определены задачи.

Во второй главе диссертации представлены характеристики состава и строения использованных в работе материалов – объектов исследования и реактивов, методы исследования с характеристиками использованного оборудования, подробно изложены методики сорбционных экспериментов. В работе использовался широкий спектр современных физико-химических методов исследования: ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия высокого разрешения и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопия в твердом теле и атомно-абсорбционная спектроскопия, что свидетельствует об актуальности, научной значимости и достоверности полученных экспериментальных результатов.

В третьей главе представлены результаты исследований в виде зависимостей сорбции от величины pH, в виде изотерм сорбции ионов с их математической обработкой по модели сорбции Ленгмюра, а также в виде квантовых расчетов в рамках теории функционала плотности. Дополнительно в работе проведена оценка степени набухания сорбентов. Интерпретация полученных данных проводится путем обсуждения предполагаемого механизма взаимодействия ионов с сорбентом. В результате установлено, что функционализация хитозана пиридилэтильными, тиокарбамоильными и

имидазолилметильными группами значительно повышает сорбционную емкость хитозана по ионам благородных металлов в соответствии с рядом  $Au(III) > Pd(II) > Pt(IV)$  при сорбции из 0.1M растворов HCl. При этом выявлены зависимости влияния химической (функциональная группа, величина степени замещения) и надмолекулярной (характер сшивки макромолекул) структуры сорбционного материала на его активность взаимодействия с ионами металлов.

**Четвертая глава** посвящена детализации механизма сорбции ионов благородных металлов пиридилэтильными, тиокарбамоильными и имидазолилметильными производными хитозана, что позволяет оценить возможность регенерации сорбента и цикличность его использования. Экспериментальные результаты представлены спектрами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которые однозначно характеризуют состояние сорбированного металла в фазе сорбента, и характеристикой эффективности элюирования благородных металлов из фазы сорбента, в том числе в зависимости от количества циклов сорбции-регенерации. В результате исследования сформулированы конкретные рекомендации по возможности использования указанных производных в практике сорбции-десорбции ионов  $Au(III)$ ,  $Pt(IV)$  и  $Pd(II)$ .

В **пятой главе** представлены исследования по разработке подхода аналитического концентрирования ионов  $Au(III)$ ,  $Pt(IV)$  и  $Pd(II)$  для последующего определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием пиридилэтильными, тиокарбамоильными и имидазолилметильными производными хитозана. Для этого была изучена селективность сорбции указанных ионов в присутствии ионов  $Fe^{3+}$  и  $Na^+$ , определены пределы обнаружения, кинетика извлечения. Проведены тестовые определения металлов при групповом извлечении, сформулирована рекомендация по возможности использования для этой цели только 2-(4-пиридил)этильные и имидазолилметильные производные. Следует отметить проведение проверки правильности метода определения золота с использованием стандартного образца, что является важным достоинством работы.

Интерпретация и обсуждение полученных экспериментальных данных проведены на высоком научном уровне с использованием современных



представлений о процессах адсорбции ионов металлов. Это позволяет сформулировать **научную новизну** работы, которая заключается в систематическом исследовании сорбции ионов переходных и благородных металлов тиокарбамоильными, пиридилэтилированными и имидазолметилированными производными хитозана, в установлении корреляции между структурой исследованных производных хитозана и сорбционной емкостью, а также природой сорбируемого иона. Безусловным достоинством работы является ее **практическая значимость**, которая заключается в разработке экспериментального подхода использования исследованных производных хитозана в практике предварительного концентрирования ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) для последующего определения их методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Диссертация оформлена грамотно, логично построена и изложена современным научным языком на 129 страницах, иллюстрирована большим числом схем и рисунков (36) и таблиц (18). Список литературы содержит 158 наименований, большинство из которых используются при обсуждении результатов. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основное содержание диссертации отражено в 12 публикациях, в том числе в 6 ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных Всероссийской аттестационной комиссией.

По работе можно сделать несколько замечаний:

1. Для математической обработки изотерм сорбции диссертант использовал только модель Ленгмюра. Было бы неплохо проверить возможность применения и других известных моделей сорбции.

2. При чтении диссертации обнаружилось, что не везде указаны валентности сорбируемых ионов.

3. В подписях рисунков, на которых приводятся изотермы сорбции, не указана температура эксперимента, что является важной характеристикой процесса сорбции.

4. Диссертант использует понятие «квасихелат», но не приводит литературное обоснование данного термина. Было бы неплохо указать литературный источник данного термина или определить его, если диссертант данное понятие вводит впервые.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной 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 государственном университете, Воронежском государственном университете, Национальном исследовательском Саратовском государственном университете, Уральском федеральном университете, в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (Москва), в Институте геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН (Екатеринбург). Результаты работы могут быть востребованы и внедрены в производственных лабораториях, санитарных лабораториях промышленных предприятий.

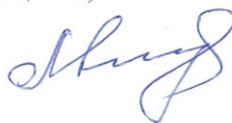
Таким образом, диссертационная работа Азаровой Юлии Александровны, направленная на изучение сорбционных свойств новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилированных производных хитозана, по актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню из обсуждения и научной значимости соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством 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 физической и аналитической химии, основанных на использовании сорбционного концентрирования, а ее автор – Азарова Юлия Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии Института естественных наук УрФУ (протокол № 15 от 09 сентября 2015 года). Присутствовало на заседании 8 человек профессорско-преподавательского

состава. Результаты открытого голосования: «за» - 8 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет.

Отзыв составлен заведующей кафедрой аналитической химии Института естественных наук Уральского федерального университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кандидатом химических наук, доцентом Неудачиной Людмилой Константиновной.

Зав. кафедрой аналитической химии  
Института естественных наук  
Уральского федерального университета  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,  
кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

Почтовый адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Телефон: (343)261-75-53.

Электронная почта: [Ludmila.Neudachina@urfu.ru](mailto:Ludmila.Neudachina@urfu.ru)