

**Отзыв официального оппонента на диссертационную работу  
Архиповой Анны Александровны  
СОРБЕНТЫ, НЕКОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ  
 $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ,**

представляемую на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

Интерес к редкоземельным элементам (РЗЭ) резко возрос в последние десятилетия в связи с обнаружением у них и у их сплавов и соединений уникальных оптических, магнитных, каталитических свойств. Они находят все более широкое применение в таких отраслях техники как радиоэлектроника, приборостроение, атомная техника, машиностроение, химическая промышленность, металлургия и др. Богатые источники редкоземельных металлов оказались за пределами России. Поэтому анализ бедных источников и определение малых концентраций РЗЭ в сложных смесях является крайне актуальной задачей. Анализ облегчается, если удастся предварительно селективно сконцентрировать ионы редкоземельных элементов в малом объеме. Разработан ряд селективных комплексонов для РЗЭ, но их использование в аналитических процедурах с жидкость-жидкостной экстракцией обременительно по целому ряду причин.

Диссертационная работа Архиповой А.А. посвящена гораздо более перспективному направлению концентрирования – твердофазной экстракции РЗЭ в виде их комплексов на доступных неполярных адсорбентах с последующей десорбцией и анализом концентрата.

Работе предшествует обстоятельный обзор литературных данных по вопросам экстракции ионов РЗЭ на сорбентах, адсорбционно-модифицированных селективными комплексонами, а также сорбции предварительно полученных в растворе комплексов. Проанализированы положительные и отрицательные стороны каждого из подходов и сделан вывод, что оба метода имеют право на существование в зависимости от особенностей поставленной задачи и имеющейся аналитической техники. Данный литературный обзор позволяет четко сформулировать стоящие перед исследованием задачи, а также оценить их высокую актуальность и значимость полученных конечных результатов.

Диссертант начинает работу с изучения сорбции четырех различающихся своей гидрофобностью  $\beta$ -дикетонов на доступных сорбентах: пористых гексадецилсиликагеле, активированном угле, сверхсшитом полистироле, графитированном углеродном сорбенте и на микрочастичках непористого поливинилиденфторида Ф2М. Хотя для целей концентрирования микроколичеств РЗЭ пригодные сорбенты могут быть получены на любом из названных сорбентов, наиболее пригодным и удобным оказался сверхсшитый полистирол. Автор обращает внимание на тот факт, что не наблюдается прямой зависимости между гидрофобностью  $\beta$ -дикетонов и удельной поверхностью используемых неполярных сорбентов,

из чего делается правильный вывод о том, что между сорбентом и сорбатом, кроме тривиальных дисперсионных («гидрофобных») взаимодействий устанавливаются еще и специфические взаимодействия, например, частичный перенос зарядов между их ароматическими фрагментами. Несомненно, именно они и выделяют комбинацию: сверхсшитый полистирольный сорбент – 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП) как наиболее удобный и эффективный вариант из всех испытанных систем. Действительно, наличие фенильного радикала в молекуле этого дикетона определяет его особое сродство к углеродным и, особенно, к сверхсшитому полистирольному сорбентам. Фенильная группа обуславливает и высокую сорбируемость этого дикетона на гексадецилсиликагеле, хотя подозревать здесь наличие специфических взаимодействий едва ли уместно (см. стр. 12 автореферата). Именно реагент ФМБП и был выбран для дальнейших более подробных исследований.

Важные практические результаты получены при изучении экстракции ионов лантана на модифицированных оптимальным реагентом сорбентах из дистиллированной воды и из двух образцов морской воды, существенно различающихся фоновым содержанием солей. Была показана возможность 100 %-ной экстракции лантана из его крайне разбавленных растворов.

Изучена полнота экстракции сконцентрированного на сорбенте лантана несколькими элюирующими системами. Показана возможность десорбции лантана как в виде его комплекса с реагентом, так и в виде нитрата, что вполне сочетается с наиболее удобными стандартными методами последующего детектирования целевых компонентов.

Научная новизна работы.

Исследована сорбция четырех селективных к ионам РЗЭ комплексонов класса на пяти различных нейтральных сорбентах. Проведено сравнение эффективности двух способов иммобилизации  $\beta$ -дикетонов: сорбция из разбавленных растворов и импрегнирование носителя. Проведено сравнение эффективности процессов концентрирования РЗЭ на модифицированных сорбентах с эффективностью прямой сорбции комплексов РЗЭ с  $\beta$ -дикетонами из растворов. Намечены оптимальные пути решения поставленных задач.

Практическая значимость работы.

Предложены научно обоснованные оптимальные методики концентрирования ионов РЗЭ путем твердофазной экстракции их комплексов на модифицированных нейтральных сорбентах. Продемонстрирована возможность и правильность предложенных методов в анализе морской воды.

Замечания:

Оппонент не находит в работе существенных недостатков. Дискуссии могли бы подлежать только два нижеследующих момента.

В литературном обзоре при описании так называемого узелкового реактора дается объяснение причин его более высокой эффективности по сравнению с с полимерным капилляром, свернутым в обычную спираль:



«Такая конструкция позволяет значительно увеличить средний радиальный поток и, соответственно, радиальные силы в потоке, что способствует адсорбции нейтральных молекул на внутренних стенках реактора за счет молекулярной сорбции». Возможно, это объяснение взято из какого-то первоисточника, но с ним невозможно согласиться. Если бы центробежные силы могли отбрасывать растворенные в водной среде молекулы аналита к наружным стенкам канала полимерного капилляра, то они бы в такой же степени уменьшали вероятность их адсорбции на поверхностях, расположенных ближе к центру узла. Кроме того, такого же положительного эффекта можно было бы добиться простым скручиванием капилляра в более тугую спираль. На самом деле, путь жидкости вдоль внешней стенки спиралевидного канала оказывается длиннее пути вдоль внутренней части спирали, и это приводит к размыванию перемещаемых жидкостью концентрационных фронтов. Завязывание многих узлов на капилляре приводит к смене частей канала с разным радиусом кривизны и к выравниванию фронтов. Интересно, что в газовой хроматографии этот эффект несущественен: там используются катушки более тонких капилляров, да и скорости диффузии молекул в газе намного выше. Усреднение состава по сечению канала там происходит быстро.

В принципе, эффективность сорбента должна определяться только структурой и составом сорбента, но не способом его приготовления. В этом плане удивителен хорошо воспроизводимый результат, что сорбенты, полученные сорбцией комплексона из раствора, всегда работают лучше, чем те, которые получены импрегнированием пористой матрицы комплексом. Конечно, неравномерное расположение последнего преимущественно на внешней поверхности частиц сорбента, о чем красноречиво говорит Рис. 3.14 на стр. 86, в значительной степени объясняет этот необычный факт. Но обращает на себя внимание и замечание автора на стр. 52-53, что после сорбции из раствора сорбент остается в гидратированном состоянии, а после импрегнирования – в сухом. «Полученный сухой импрегнированный сорбент помещали в колонку из оргстекла и использовали для дальнейших исследований» (т.е. экстракции РЗЭ), когда «предварительное кондиционирование невозможно». В сухом состоянии гидрофобный сорбент (к тому же импрегнированный гидрофобным комплексом и в гидрофобном хлороформе или толуоле) далеко не сразу будет смочен водным раствором аналитов и не сможет активно их сорбировать.

Работа написана хорошим литературным языком, эксперимент и результаты описаны подробно, материал изложен логично, выводы убедительны. Невыправленные опечатки встречаются очень редко (стр. 5, 18, 22, 70, 119, недочеты в рисунках 3.2 и 5.2, нечеткость в указании валентности элементов, напр. на стр. 58).

Указанные замечания и соображения ни в коей мере не изменяют общую высокую оценку выполненного исследования. Поставленные перед диссертантом цели, безусловно, достигнуты. Создан высокоэффективный сорбент для концентрирования следовых количеств редкоземельных

элементов в природных и промышленных водах, показана правильность выполняемых анализов, простота и целесообразность широкого практического использования предложенных методов и материалов.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах (4 из списка ВАК) и 5 тезисов докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертационная работа А.А. Архиповой по объему экспериментальной работы, научной новизне и практической значимости результатов отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским исследованиям.

Исходя из вышеуказанного можно заключить, что диссертация Архиповой А.А. «Сорбенты, нековалентно модифицированные  $\beta$ -дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия 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 ее автор, Архипова Анна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений Российской академии наук им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН).  
119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28.

Заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов  
Доктор химических наук, профессор  
Вадим Александрович Даванков

[davank@ineos.ac.ru](mailto:davank@ineos.ac.ru)  
тел. 8-499-135-64-71

Подпись В.А. Даванкова УДОСТОВЕРЯЮ:  
Ученый секретарь ИНЭОС РАН



Любимов Сергей Евгеньевич

02.11.2015

Модина



В диссертационный совет Д 501.001.88  
при Федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»  
от Даванкова Вадима Александровича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Архиповой Анны Александровны на тему: «Сорбенты, нековалентно модифицированные  $\beta$ -дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Даванков Вадим Александрович
2. Доктор химических наук (02 00 03 – Органическая химия), профессор, Заведующий лабораторией
3. Место работы ФГБНУ Институт элементоорганических соединений РАН
4. Адрес места работы с указанием индекса, телефона и e-mail. Москва 119991, ул. Вавилова 28. 499-135-64-71 davank@ineos.ac.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации (указать 3-4 публикации).

М.П. Цюрупа, З.К. Блинникова, В.А. Даванков, Сверхсшитые полистирольные сетки с предельными степенями сшивания и их сорбционная активность, **ЖФХ**, 84/10 (2010) 1937-1942

В. Даванков, М. Цюрупа, **Сверхсшитые полистирольные сорбенты. Структура, свойства, применение.** Palmarium Academic Publishing, 2012, Saarbrücken, Deutschland, ISBN 978-3-659-98063-3

A.V. Pastukhov, V.A. Davankov, V.V. Volkov, S.V. Amarantov, K.I. Lubentsova, Structure and sorption properties of hypercrosslinked polystyrenes and magnetic nanocomposite materials based on them, **J. Polym. Res.** 2014:406, (2014); DOI 10.1007/s10965-014-0406-7

Павлова Л.А., Даванков В.А., Лепендина О.Л., Сорбция комплексных солей палладия из растворов минеральных кислот на сверхсшитых поливинилпиридиниевых сорбентах, **Сорбционные и хроматографические процессы**, 14/1 (2014) 75-85.

*В.А. Даванков*

Докт. хим. наук (02.00.03), проф. **Даванков В.А.**

Подпись В.А. Даванкова УДОСТОВЕРЯЮ;

*интернет*

