

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Заболотных Светланы Александровны  
«Фазовые и экстракционные равновесия в системах на основе сульфонола,  
додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – Физическая химия

### На отзыв представлены:

- диссертационная работа, состоящая из введения, четырех глав с выводами, заключения, списка сокращений и условных обозначений, библиографического списка из 189 наименований. Полный объем работы составляет 155 страниц.
- автореферат диссертации с общей характеристикой работы, кратким изложением основного содержания и результатов исследования.

### Актуальность темы диссертации

В работе рассмотрено применение экстракционных методов для извлечения, разделения и концентрирования макро- и микроколичеств ионов металлов. Их преимуществом является экспрессность, эффективность, возможность применения в токсикологической химии, фармации, биохимии и химической технологии. Классический метод экстракции позволяет извлекать ионы металлов из больших по объему водных растворов в органический растворитель, например, хлороформ, дихлорэтан, керосин, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, спирты ароматического или олефатического ряда. Последние, как правило, легколетучи, пожароопасны, токсичны и небезопасны для здоровья человека и окружающей среды. В связи с этим, безопасность экстракционных процессов лежит в использовании экстракционных систем без органических растворителей. В таких системах расслаивание возникает, с одной стороны, вследствие химического взаимодействия (например, антипирин как слабое органическое основание и слабая монохлоруксусная кислота), а с другой – расслаивание происходит за счет высаливания водорастворимых полимеров, различных по природе ПАВ неорганическими солями, кислотами, основаниями. В результате расслаивания возникает небольшая по объему (0,8 – 2,2 мл) органическая фаза (ОФ) и водный раствор – рафинат. ОФ обладает неоспоримыми достоинствами – доступностью, невысокой стоимостью исходных реагентов, ее экстракт способен растворяться в различных водных растворах, что устраняет процесс реэкстракции, а это расширяет перечень инструментальных методов анализа (фотометрия, спектроскопия, электрохимические методы анализа и др.). Во

многих случаях расслаивание и экстракция катионов металлов происходит в одну стадию, что ускоряет процесс химического анализа. Полную картину фазовых равновесий, необходимую для оптимизации экстракционных процессов можно получить путем построения соответствующих диаграмм растворимости. Анализ последних позволяет сделать выводы не только о границах области расслаивания, но и о характере взаимодействия компонентов, количественном соотношении фаз в системе. Востребованность таких систем, необходимость расширения их ассортимента для экстракции многих катионов и анионов периодической системы Д. И. Менделеева без применения органических растворителей осознается не только в Российской Федерации, но и во всем мире. В подтверждении этого уместно отметить наиболее популярные статьи на эту тему в журналах «Аналитическая химия», «Радиохимия», «Физическая химия», «Неорганическая химия», «Журнал прикладной химии», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», «Известия АН Российской Федерации» и др. В свете этого, актуальность темы диссертации не вызывает сомнения. Следует также отметить актуальность исследований автора в направлении применения для расслаивания водных систем доступных технических и индивидуальных ПАВ (анионных, катионных, неионных и амфолитных).

#### **Новизна исследований и полученных результатов**

Научная заслуга автора заключается в применении теории физико-химического анализа диаграмм растворимости при исследовании фазовых равновесий в системах: вода – анионные ПАВ – неорганическая кислота; вода – сульфонол – неорганическая кислота – диантипирилметан; вода – анионные ПАВ – серная кислота – хлорид аммония; вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин (или 1,2,3-бензотриазол). В работе также использованы комплексные методы исследования межфазного распределения ионов металлов, установления состава комплексов, их оптические характеристики. Отдельно следует выделить следующие элементы новизны:

1. Установлены температурно-концентрационные границы областей расслаивания, пригодных для целей экстракции в четырех выше указанных системах;
2. Показана целесообразность введения дополнительных органических комплексообразующих реагентов для расширения перечня экстрагируемых ионов и повышения степени извлечения. Введение в системы производных пиразолона позволило количественно экстрагировать железо (III), галлий (III), таллий (III), скандий (II), олово (II). В присутствии 1,10-фенантролина количественно извлекаются ионы никеля (II), меди

(II) и кобальта (II). Применение 1,2,3-бензотриазола позволило количественно отделить ионы палладия (II) от цветных металлов.

3. Введение анионов комплексообразователей в систему вода – алкилбензолсульфокислота – антипирин позволило количественно экстрагировать таллий (III) из хлоридных растворов, а также медь (II), цинк (II), железо (III) из тиоцианатных растворов.

### **Практическая значимость работы и реализация результатов**

Практическая значимость работы связана с разработкой методики экстракционно-фотометрического определения никеля (II) с 1,10-фенантролином в системе вода – додецилсульфат натрия – серная кислота. Воспроизводимость методики проверена методом введения найдено. Методика апробирована на стандартном образце никеля №91-б, образце сточной воды Пермского завода, сернокислотном растворе выщелачивания окисленных никелевых руд. Разработаны методики определения Cu(II) и Pd(II) из разбавленных растворов.

### **Обоснованность и достоверность научных положений, выводов.**

Выполнение требований обоснованности и достоверности выводов обеспечивается теоретической базой, использованных автором методов физико-химического анализа диаграмм растворимости четырех расслаивающихся систем, содержащих анионные ПАВ и комплексообразующие реагенты (антипирин, 1,2,3-бензотриазол). Степень достоверности обеспечивалась также применением современных аттестационных приборов (анализатор элементного состава Elementar Vario EL Cube, атомно-абсорбционный спектрофотометр iCE 3500, рефрактометр ИРФ-454Б2М, вискозиметре ВПЖ-2:  $d_1=0,99$  мм ( $K=0,09066$  мм<sup>2</sup>/мм<sup>2</sup>),  $d_2=0,56$  мм,  $d_3=2,73$  мм и др.) и статической обработкой результатов анализа.

### **Подтверждение опубликованных основных результатов работы**

Основные результаты изложены в 29 печатных публикациях, которые включают 13 статей, из них 6 в рекомендованных ВАК изданиях, а 3 индексируемых системой Scopus и Web of Science, неоднократно докладывались на российских и международных научно-технических конференциях. Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание диссертации.



### Вопросы и замечания по содержанию диссертационной работы:

1. Обзор литературы изложен на 23 страницах машинописного текста. В основном он посвящен расслаивающимся системам на основе ПАВ с применением диаграмм растворимости. При этом соискатель приводит данные работ [58, 59] по тексту, но не высказывает своих замечаний. Так, на странице 19 приведены сведения о том, что в системе вода – оксифос Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{HCl}$  цирконий количественно извлекается при  $\text{C}(\text{HCl})$  равной 2-6 моль/л. Механизм экстракции  $\text{Zr}^{4+}$  с оксифосом Б  $([\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]_2\text{POOK})$ , где  $n = 8-10$ ,  $m = 6$ ), по мнению авторов, заключается в обмене катиона калия на катион циркония (IV). С этим можно не согласиться, поскольку  $\text{C}(\text{HCl})$  значительно больше концентрации оксифоса Б. Не понятно, в виде какой соли был раствор циркония. Если в виде хлорида, то его форма  $\text{ZrOCl}_2$  сохранится до 6 моль/л, а на оси ординат присутствует его катион  $\text{Zr}^{4+}$ .

На странице 20 указано, что  $\text{Sc}^{3+}$  количественно (>99%) переходит в фазу ПАВ в виде белых пенообразных осадков во всем интервале концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . О каком извлечении идет речь, если  $\text{Sc}(\text{III})$  выделяется в осадок в ОФ. Это осаждение или флотация, но не экстракция.

2. Проводилось ли определение воды в ОФ в четырех исследуемых системах без экстракции элементов и с их экстракцией (макроколичеств), например, на анализаторе влажности или с применением дериватографа. Если вода в ОФ присутствует в большом количестве, то вместе с ней переходят в ОФ и те элементы, которые взяты для исследования, за счет физического распределения.

3. Чем можно объяснить более полное извлечение галлия (III) в системах ДАМ – сульфонол –  $\text{HCl}$  – вода; ДАБ – сульфонол –  $\text{HCl}$  – вода (рис. 3.14; 3.15; 3.16) по сравнению с железом (III) и медью (I)? Ведь значения  $\text{p}K_2[\text{CuCl}_2^-] = 5,35$ ;  $\text{p}K_4[\text{FeCl}_4^-] = -0,85$ ;  $\text{p}K_4[\text{GaCl}_4^-] = -6,8$  свидетельствуют в пользу  $\text{Cu}(\text{I})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ .

4. Известно, что 1,10-фенантролин является одним из лучших реагентов для фотометрического определения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  с образованием катионных хелатов состава 1:3 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и 1:2 для  $\text{Cu}^+$ . Такие соединения (ферроины) применяются для фотометрического определения железа (II) и меди (I). По аналогии с  $\text{Fe}^{2+}$  катионные хелаты с 1,10-фенантролином образуют ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ru}^{2+}$ . Возникает вопрос: почему в системе вода – додецилсульфат натрия максимальной экстрагируемостью обладает никель(II), а не  $\text{Fe}(\text{II})$ ? Или  $\text{Cu}(\text{I})$ ? Тем более, что медь(I) вообще не рассматривали в качестве объекта исследования. И далее, какие есть доказательства, что в качестве противоиона во внешней сфере комплекса  $\text{Ni}$  с Phен занимает место

додецилсульфат-анион, а не хлорид-ион (2М HCl). Проводился ли анализ экстракта на хлорид-ионы?

5. Полученные данные по расслаиванию водных систем, содержащих анионные ПАВ и дополнительные комплексообразователи 1,10-фенантролин ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), бензотриазол ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) показали небольшую чувствительность, но позволяют определять медь (II) и Pd(II) из больших объемов разбавленных растворов. В связи с этим, вопрос: можно ли полученные Вами данные применять для ионной флотации?

### Заключение

Представленную диссертационную работу С.А. Заболотных можно считать самостоятельной, законченной научно-квалифицированной работой, обладающей признаками актуальности, новизны и практической значимости, в которой, на основании выполненных автором исследований, осуществлена возможность применения расслаивающихся систем, содержащих анионные ПАВ в присутствии минеральных кислот и активных комплексообразующих лигандов в теории физической химии и практике химического анализа. Работа написана доступным, грамотным языком, корректным в научном и техническом отношении.

По содержанию и по форме диссертационная работа соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор Заболотных Светлана Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент, д.х.н., профессор,  
заведующий кафедрой аналитической химии и экспертизы  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный  
исследовательский университет»

Дегтев Михаил Иванович

28 ноября 2019 г.

**Юридический адрес:**

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Тел.: 8(342) 2 – 396 – 222

E-mail: [anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

Подпись М.И. Дегтева заверяю



В.И.И.У.  
[Handwritten signature]