

**ОТЗЫВ**  
официального оппонента  
на диссертационную работу Капитановой Елены Ивановны  
«Разделение и концентрирование ионов металлов на сульфоэтилированных  
аминополимерах», представленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Сорбционное разделение и концентрирование микротом количеств ионов металлов является основной стадией их анализа в различных объектах и относится к одним из основных направлений в аналитической химии. При этом особое значение приобретает необходимость разработки и изучения свойств новых сорбентов, ориентированных на селективное извлечение ионов определённых металлов из многокомпонентных матриц. Перспективной основой для получения сорбентов, обладающих ионообменными и комплексообразующими свойствами, являются аминополимеры, модифицированные различными функциональными группами. К таким сорбентам относятся сульфоэтилированные материалы на основе полиэтиленимина и хитозана. Эти материалы обладают высокой ёмкостью, доступностью и нетоксичностью, что является важнейшим преимуществом с точки зрения «зелёной химии».

Диссертация Капитановой Е.И. продолжает исследования, проводимые на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, направленные на исследование сорбционных свойств различных материалов на основе функционализированных полимеров. Работа посвящена установлению физико-химических закономерностей извлечения ионов благородных и переходных металлов сорбентами на основе сульфоэтилированных аминополимеров (хитозана и полиэтиленимина), в зависимости от степени их модификации и условий проведения сорбции. **Актуальность** темы исследования не вызывает сомнений и связана с необходимостью расширения ряда используемых сорбентов и определения оптимальных условий для селективного разделения и концентрирования ионов металлов.

Диссертационная работа Капитановой Елены Ивановны имеет традиционную структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 265 библиографических ссылок.

В первой главе (обзор литературы) обобщены данные о сорбентах, полученных на основе различных аминополимеров и используемых для извлечения и разделения ионов переходных и благородных металлов, приведены их селективные свойства и зависимость сорбционного процесса от природы сорбента и сорбата, от условий проведения сорбции. Для повышения селективности извлечения ионов металлов рассмотрено трансформирование сорбентов путём введения дополнительных функциональных групп. Представлены математические модели, используемые для описания равновесия в системе «раствор солей ионов металлов-сорбент» в индивидуальных и многокомпонентных растворах. Показано, что применение моделей для обработки изотерм сорбции из многокомпонентных систем требует внесения добавочных параметров, учитывающих как взаимное влияние катионов металлов в растворе, так и комплексообразующие свойства сорбентов. Данна оценка используемому в работе подходу к разработке сорбционных систем и обоснована необходимость дальнейшего развития данного направления исследований.

Во второй главе автор представляет характеристики используемых в работе производных таурина и сульфоэтилированных аминополимеров ( $N$ -(2-сульфоэтил)хитозан (СЭХ), сульфоэтилированный полиэтиленимин (СЭПЭИ)), приводит данные об используемых реактивах, применяемой аппаратуре, описаны методики эксперимента, представлены формулы для расчетов различных параметров (констант диссоциации, констант устойчивости комплексов с ионами металлов, степени набухания сорбентов, статической и динамической объёмной ёмкости). Выбранные методы физико-химического анализа, использование современного оборудования, статистическая обработка полученных данных соответствуют поставленной цели, что и определяет достоверность результатов исследования.

Третья глава диссертационной работы Капитановой Е.И. посвящена исследованию кислотно-основных и комплексообразующих свойств производных таурина в зависимости от количества содержащихся в их структуре электроноакцепторных групп. Показано, что с увеличением содержания гидроксиалкильных или сульфоэтильных групп в составе производного таурина происходит уменьшение основности атома азота аминогруппы и, как следствие, ослабление устойчивости их комплексов с ионами металлов. Наиболее устойчивые комплексы исследуемые производные образуют с ионами меди (II) и серебра (I). При исследовании тех же свойств несшитого СЭПЭИ показано, что повышение степени

сульфоэтилирования полиэтиленимина также приводит к снижению значений констант устойчивости комплексных соединений с полимером. Показано, что СЭПЭИ обладает большей основностью, чем СЭХ. И в отличие от СЭХ образует комплексы со всеми изученными ионами переходных металлов, что окажет влияние на селективность сорбентов на основе СЭПЭИ при сорбции из многокомпонентных растворов.

В четвертой главе работы Капитановой Е.И. исследуются сорбционные свойства сорбентов на основе сшитых СЭХ и СЭПЭИ в зависимости от степени сульфоэтилирования, кислотности среды, концентрации и числа ионов-комплексообразователей в растворе. Установлено, что с ростом степени модификации СЭПЭИ и понижения кислотности наиболее селективно извлекаются ионы меди (II) и серебра (I), а сорбция сопутствующих ионов металлов подавляется. Рассчитанные коэффициенты корреляции экспериментальных кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ математическим моделям химической кинетики показали, что скорость-лимитирующей стадией сорбции является комплексообразование. Математически обработанные моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петersona и Сипса экспериментальные зависимости сорбции от равновесной концентрации ионов металлов в растворе показали, что с увеличением степени модифицирования СЭХ и СЭПЭИ происходит повышение химической неоднородности поверхности исследуемых сорбентов, и рассчитанные данные позволили предположить, что на поверхности СЭХ 1.0 образуется мономолекулярный слой, а в случае СЭПЭИ реализуется гибридный механизм сорбции. Исследование изотерм сорбции ионов металлов из двух-, пяти- и двенадцати-компонентных систем СЭХ 1.0 и обработка их соответствующими моделями, учитывающими процессы конкурентной сорбции, показало, что СЭХ 1.0 обладает наибольшим сродством по отношению к серебру (I). Выявлено значительное влияние при совместном присутствии в растворе ионов-комплексообразователей друг на друга при их сорбции СЭХ 1.0.

Пятую главу Капитанова Е.И. посвятила исследованию сорбции ионов благородных металлов сорбентами на основе СЭХ и СЭПЭИ. Рассмотрено влияние на извлечение золота (III), платины (IV), палладия (II) кислотности среды, степени модификации аминополимеров, степени их набухания, сорбции в статических или динамических условиях, из индивидуальных и многокомпонентных систем, а также в присутствии ряда ионов переходных металлов. Автором подробно описана методология оценки сорбционной

способности СЭХ и СЭПЭИ, получены соответствующие результаты. Установлено, что СЭПЭИ в наибольшей степени концентрирует палладий (II) при pH 0.5-2.0, золото (III) – 2-5, СЭХ сорбирует эти ионы совместно. Сорбция платины (IV) подавляется в обоих случаях. Также извлечению не мешает присутствие и ионов переходных металлов при сорбции из многокомпонентных систем. Показано, что для селективного выделение палладия (II) лучше использовать СЭХ при сорбции в динамических условиях, для выделения золота (III) и палладия (II) – СЭПЭИ в статических условиях с последующим их разделением при разной кислотности среды. Полученные результаты легли в основу разработки методики сорбционно-спектроскопического определения палладия (II), платины (IV) и золота (III) в объектах сложного состава.

В заключении приводятся выводы по работе, которые являются обоснованными и логично вытекают из полученных автором данных, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

Результаты, полученные Капитановой Е.И. в рамках выполнения диссертационного исследования, безусловно, характеризуются **научной новизной**. Так, автором впервые исследованы протолитические и комплексообразующие свойства с ионами переходных металлов производных таурина и несшитого сульфоэтилированного полиэтиленимина. Впервые получены изотермы сорбции ионов переходных металлов СЭХ или СЭПЭИ при совместном присутствии в растворе, с использованием различных математических моделей определены значения сорбционной емкости СЭХ и СЭПЭИ по ионам металлов, а также параметры средства ион металла-сорбент. Впервые выявлены закономерности влияния степени сульфоэтилирования и природы аминополимерной матрицы, кислотности среды на сорбцию меди (II), серебра (I) и палладия (II), золота (III) из растворов сложного состава. Впервые получены динамические выходные кривые сорбции золота (III), платины (IV), палладия (II) СЭХ и СЭПЭИ, рассчитаны значения динамической обменной емкости сорбентов по исследуемым ионам металлов.

Проведенные Капитановой Е.И. исследования сульфоэтилированных аминополимеров и сорбентов на их основе позволили автору установить связь между их строением и кислотно-основными, комплексообразующими и селективными свойствами. Установленные закономерности использованы для разработки методик сорбционно-спектроскопического определения в матрицах сложного состава палладия (II) с предварительным

концентрированием СЭХ 1.0 в динамических условиях и сорбционно-спектроскопического определения золота (III) и палладия (II) с их предварительным разделением и отделением от платины (IV) при использовании СЭПЭИ 0.74 в статических условиях. Полученные автором количественные характеристики процесса сорбции ряда ионов переходных и благородных металлов могут использоваться в качестве справочных. Вышеперечисленное определяет **практическую значимость** полученных Капитановой Е.И. результатов.

Основные результаты, полученные Капитановой Е.И., представлены на конференциях различного уровня и опубликованы в виде 16 научных работ, из них 4 в журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 3 – в журналах, рекомендованных ВАК России, 9 – в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций. Содержание диссертации полностью соответствует содержанию автореферата.

При ознакомлении с диссертационной работой Капитановой Елены Ивановны возникли следующие вопросы и замечания:

1. В представленной работе для описания изотерм сорбции автор использовал математические модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петersona и Сипса. На каком основании были выбраны именно эти модели? Возможно ли применение моделей Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) или Дубинина для описания полученных в работе результатов?

2. Все исследования сорбции в статических условиях проводились с массой сорбентов 20 мг с зернением 0.100-0.125 мм. Проводились ли исследования с другими массами сорбентов и размерами зерна?

3. Автором при изучении сорбции в динамических условиях указано использование 0.1 г сорбентов и патрона Диапак с диаметром 0.5 см (стр. 49). При этом не указывается высота слоя сорбентов в таком патроне. Влияет ли высота слоя сорбента на сорбционные свойства и селективность сорбентов?

4. В работе не представлены данные по размерам и формам пор в сорбентах, удельная поверхность. Может ли сорбция или комплексообразование зависеть от этих параметров?

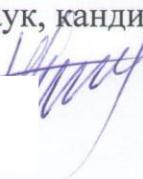
5. На стр. 72 описываются ряды ионов металлов, расположенных по величине равновесной сорбции  $a_e$ , значения которой представлены в табл. 4.8. При этом в таблице для СЭПЭИ 0.34 представлены значения для всего ряда ионов металлов, а для СЭПЭИ данные показаны только для ионов

серебра (I), меди (II) и никеля (II), хотя в ряду указаны и ионы других металлов. Почему не представлены эти данные?

6. В работе для содержания ионов металлов в растворах до и после сорбции определялись методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии. При этом ряд определяемых ионов металлов во многом совпадал. Проводилось ли сравнение полученных концентраций ионов металлов в растворах, найденных обоими методами?

Возникшие вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Считаю, что в целом диссертационная работа Капитановой Елены Ивановны «Разделение и концентрирование ионов металлов на сульфоэтилированных аминополимерах» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи развития сорбционных способов выделения, разделения и концентрирования ионов металлов с использованием аминополимеров, а ее автор – Капитанова Елена Ивановна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Старший научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, кандидат химических наук

  
Первова Марина Геннадьевна

620108, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22 / Академическая, 20

Тел.: +7 (343) 362-34-18

E-mail: [pervova@ios.uran.ru](mailto:pervova@ios.uran.ru)

Дата: 10.11.2021 г.

Подпись Первовой М.Г. заверяю.

Ученый секретарь ФГБУН ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН

к.т.н. Красникова О.В.

