

Отзыв официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Ильина Дмитрия Валерьевича на тему:
«Новые ионные жидкости и двухфазные водные системы на основе
четвертичных аммониевых солей для экстракции и определения ионов
металлов»
по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Ионные жидкости (ИЖ) – высокоэффективные экстракционные растворители, вполне способные заменить традиционные не смешивающиеся с водой разбавители. Уникальная особенность ИЖ – способность к ионообменной экстракции, особенно катионов. Такой метод обычно характеризуется высокой эффективностью.

Актуальность и новизна работы не вызывают сомнений и определяются выбором объектов исследования – ионных жидкостей, а также ионов переходных металлов для концентрирования и экстракции. Выбранные объекты и методы исследования отвечают требованиям «зеленой химии».

Практическая значимость диссертационной работы определяется:

- получением базы новых и надежных данных, анализом и систематизацией полученных результатов и выводом определенных закономерностей экстракции;
- синтезом *in situ* (метод возникающего растворителя) и использованием ионных жидкостей: TOALS, THADOSS и TBADOSS для индивидуальной и групповой экстракции ионов переходных металлов;
- разработкой методики концентрирования тяжелых металлов с применением двухфазных водных систем на основе солей четвертичного аммония и применением этой методики к анализу реальных объектов.

Диссертация выстроена логично: каждый последующий шаг является логическим продолжением предыдущего, направленный на улучшение

экстракционных характеристик: степени извлечения, уменьшения объема экстрагента, снижение предела обнаружения индивидуального и группового определения исследуемых ионов, концентрирования исходных растворов, удешевления системы. Для этих целей используются двухфазные водные системы, введение комплексообразователей. Проведена большая экспериментальная работа: исследована экстракция шести ионов (кадмия, свинца, цинка, меди, никеля и кобальта) пятью различными системами, как с использованием ИЖ, так и в их отсутствие, с использованием двухфазных водных систем (ДФВС).

Достоверность и обоснованность полученных экспериментальных данных и сделанных выводов определяется использованием современных физико-химических методов исследования, большим объемом экспериментальных данных, статистической обработкой результатов экспериментов и согласованием полученных результатов с литературными данными.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методик эксперимента и обсуждения результатов, списка литературы. Список литературы включает 257 ссылок. Работа иллюстрирована 43 рисунками и 19 таблицами и содержит Приложение, включающее 3 таблицы.

В нейтральных и слабощелочных растворах извлечение ионов свинца и цинка в заранее приготовленные ИЖ TOALS и TOMAS без дополнительных комплексообразующих добавок количественное. При добавлении ПАР достигается количественное извлечение всех испытуемых ионов, кроме никеля.

Экстракция в ИЖ, образующиеся *in situ*. Метод возникающего растворителя. Условием образования ИЖ *in situ* является растворимость солей KX и YA в воде и способность поставлять катион (K^+) и анион (A^-) для реакции метатезиса $K^+ X^- + Y^+ A^- \leftrightarrow K^+ A^- + Y^+ X^-$, смешанные в водном растворе. Если полученная ИЖ достаточно гидрофобна, она отделится от воды и может быть использована для экстракции. Агрегатное состояние

исходных солей, поставляющих ионы, не имеет значения. Обе соли могут быть твердыми. Это очевидное соображение значительно расширяет возможность получения растворителей *in situ* для экстракции.

ИЖ TOALS (N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония), TOMAS (салицилат триоктилметиламмония), THADOSS (диоктилсульфосукцинат тетрагексиламмония), TBADOSS (диоктилсульфосукцинат тетрабутиламмония) содержат координационно активный анион и могут быть использованы в качестве эффективного экстрагента для ряда металлов. ИЖ TOALS, THADOSS и TBADOSS исследованы как в индивидуальной, так и групповой экстракции ионов кадмия, свинца, цинка, меди, никеля и кобальта. Готовая TOALS количественно связывает ионы кадмия, свинца, цинка и меди в традиционном варианте экстракции. Однако, в отсутствие комплексообразующего агента образованная *in situ* TOALS количественно извлекает только кадмий, в то время как эффективность экстракции для других металлов не превышает 50%. ИЖ TOMAS *in situ* в водном растворе получить не удалось, поскольку, по мнению автора, катион не растворим в воде, и реакция метатезиса не происходит.

Хорошо зарекомендовало себя использование гибридных методов. Экстракционное концентрирование в ДФВС ТНАВ позволяет снизить пределы обнаружения ионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС) по сравнению с прямым определением. Результаты определения ионов металлов в стандартных образцах методом МП-АЭС после концентрирования в ДФВС ТНАВ-вода, хорошо согласуются с сертифицированными значениям.

К диссертации есть ряд замечаний:

1. На стр. 65 приведены стандартные формулы для расчета степени извлечения и коэффициентов распределения, однако для метода «введено-найденно» используется другая формула, что несколько затрудняет сравнение полученных результатов (например, табл. 2 Приложения).

2. На мой взгляд, вывод 4 следовало бы сформулировать по-другому, в рамках поставленных задач. А именно: «Разработана методика, сочетающая концентрирование ионов тяжелых металлов с определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой и применена к анализу ионов металлов в модельных и реальных морских водах, родниковой воде и сертифицированных образцах поверхностных и сточных вод и т.д.»
3. Вывод 6. В фразе «Пределы обнаружения ионов металлов после экстракционного концентрирования и определения составили.....» слово «определения» явно лишнее (см. такую же формулировку в выводе 4).

На основании изучения диссертации и опубликованных работ по теме диссертации можно заключить, что вынесенные на защиту положения и выводы обоснованы, их **достоверность подтверждается** представленными в работе данными и результатами их анализа. Результаты работы опубликованы в 3 статьях, индексируемых Web of Sciens, Scopus, RSCI и 5 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Указанные выше замечания не умаляют значимости, новизны и актуальности диссертационного исследования и общей высокой оценки работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским Государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Приложения о присуждении ученых степеней в Московском Государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5,6 Положения о диссертационном совете Московского Государственного университета имени М.В.Ломоносова

Таким образом, соискатель Ильин Дмитрий Валерьевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии химического факультета ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова».

Лебедева Ольга Константиновна

Лебедева

3.12.2019

Контактные данные:

тел.: 84959391892, e-mail: lebedeva@general.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия.

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», кафедра общей химии химического факультета

Тел.: 84959391892; e-mail: lebedeva@general.chem.msu.ru

Подпись сотрудника кафедры общей химии химического факультета ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова» удостоверяю:



дата:

04.12.19