

ВІДЗИВ

офіційного опонента доктора хімічних наук, професора **Холіна Юрія Валентиновича** про дисертаційну роботу **Рахлицької Олени Михайлівни** «Вплив гідролізу на концентрування та розділення Al(III), Ga(III), In(III) гідратованими та алкілованими кремнеземами», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Розглянувши дисертацію, автореферат та публікації за темою дисертації, опонент дійшов до таких висновків.

1. Актуальність теми дисертації та складність предмету дослідження

Тенденцією розвитку сучасної хімічної інженерії та екотехнології є пошук сорбційних методів концентрування та визначення елементів-аналогів. Сорбційні методи мають замінити менш ефективні екстракційні. Це повною мірою стосується і елементів підгрупи алюмінію.

Ефективне використання сорбції вимагає правильного вибору сорбенту та умов його використання. А для цього, в свою чергу, необхідно знати якщо не механізм, то хоча б хімізм сорбційного процесу: які частинки домінують у розчинах, що являють собою активні поверхневі центри зв'язування, які продукти утворюються на поверхні.

В своїй дисертації О.М. Рахлицька взялася за дослідження питань, які вже давно турбують фахівців: як на основі аналізу кислотно-основних властивостей гідролізованих іонів металів та активних сорбційних центрів зв'язування визначити хімізм сорбції й обрати оптимальні умови вилучення, розділення та визначення елементів-аналогів – алюмінію, індію, галію? Зважаючи на теоретичне та практичне значення цих проблем, тему дисертаційної роботи слід визнати актуальною.

Дисертаційна робота виконувалася відповідно до тематики НДР кафедри аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова «Розробка фізико-хімічних основ вибіркової сорбційного вилучення і визначення мікрокількостей неорганічних і органічних речовин» та як складова частина НДР «Дослідження впливу реакцій кислотно-основної природи на формування процесів взаємодії в гомогенних та гетерогенних системах» (№ держреєстрації 0101U001933).

Слід підкреслити, що задачі, які розв'язувала О.М. Рахлицька, є дуже складними, а усталених методичних підходів до їх розв'язання немає.

Гідроліз іонів металів у розчинах, константи гідролітичних рівноваг, ступені утворення різних гідросокомплексів при різних рН та концентрація іонів металів були предметом уваги багатьох дослідників. Не можна не згадати про результати, одержані у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського Василем Андрійовичем Назаренком та його колегами й узагальнені у знаменитій монографії «Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах».

Детальні характеристики гідролізу йонів металів та важливі теоретичні узагальнення належать представникам скандинавської школи, заснованої Ларсом Гуннаром Сілленом.

Із часом інтенсивність дослідження процесів у розчинах, зокрема і процесів гідролізу, поступово спадає. Але іншою важливою тенденцією є те, що до вивчення гідролізу йонів металів все ширше залучаються фізичні методи (в першу чергу, ЯМР та мас-спектроскопія з іонізацією електророзпиленням). При цьому і склад, і термодинамічна стійкість, і ступені утворення продуктів гідролізу багатьох іонів металів з'ясовані ще далеко не повністю.



В якості сорбентів вже тривалий час використовуються гідратовані оксиди кремнію, титану, стануму, інших металів. Вони є хімічно стійкими, часто проявляють високу селективність до окремих іонів та груп іонів і, залежно від умов, можуть зв'язувати катіони, аніони або нейтральні форми. Розробці методів синтезу, вивченню властивостей поверхні гідрогелів оксигідроксидів та особливостей зв'язування ними металовмісних сорбатів присвячено величезну за обсягом літературу. Слід особливо виділити здобутки у цій царині, досягнуті, починаючи з другої половини минулого сторіччя, колективами з Петербурзького (проф. Катерина Стефанівна Бойчінова, проф. Флорентина Олексіївна Белінська, проф. Світлана Олександрівна Сіманова, проф. Кім Олександрович Бурков), Кольського (проф. Соф'я Іванівна Печенюк), Уральського (проф. Юрій Вячеславович Єгоров) наукових центрів.

Для тлумачення сорбційних рівноваг на поверхні (гідр)оксидів металів використовують моделі різних типів. Треба враховувати, що сорбцію іонів металів, що гідролізуються у водних розчинах, гідрогелями оксигідроксидів можуть спричиняти процеси іонного обміну, комплексоутворення, утворення водневих зв'язків, фізичної сорбції. Найрозвинутішою з сучасних моделей є модель CD MUSIC (Charge Distribution Multi Site Complexation), запропонована в 1996 році вченими з Нідерландів Віллемом ван Ріємсдійком та Тійсом Хіємстрою. Модель виявилася вдалою і потужною, на сьогодні системою SCOPUS зареєстровано 550 посилань на першу публікацію та близько 8000 тисяч посилань на інші роботи ван Ріємсдійка та Хіємстри.

В цій моделі структуру поверхні адсорбенту характеризують за даними, одержаними для поверхонь відповідних кристалів, розглядають просторовий розподіл дискретних зарядів у приповерхневому шарі, використовують деталізовані (трьох-, чотирьохшарові) моделі подвійного електричного шару, враховують можливість адсорбції як за рахунок комплексоутворення, так і під дією електростатичних взаємодій (іонний обмін), а також беруть до уваги можливість зв'язування сорбатів різними активними поверхневими центрами.

Здавалося б, цю модель і слід прикладати для опису складних процесів сорбції гідролізованих іонів. Але для опису цієї моделлю сорбції на поверхні аморфних сорбентів з гідратованою поверхнею інформації недостатньо, адже залучення даних про стан поверхні кристалічних аналогів є необґрунтованим. До того ж, як вказують самі автори моделі, сама по собі модель не дає вичерпної інформації про механізм зв'язування, а її змістовне використання потребує залучення даних спектроскопії (Hiemstra T, Van Riemsdijk W. H., J. Colloid Interf. Sci., 1999, V. 210. P. 182-193).

Таким чином, виникає проблемна ситуація: для того, щоб одержати змістовну інформацію про хімізм сорбції необхідно поєднати відомості про стан іонів у розчині з інформацією про властивості поверхні, а ця інформація є неповною та суперечливою, а експериментальні та розрахункові засоби є недосконалими і потребують налаштування під специфіку об'єктів, що досліджуються.

2. Наукова новизна та практична цінність результатів і висновків дисертації

Головним знаряддям для розв'язання задач зі з'ясування хімізму сорбції та вибору оптимальних умов використання сорбентів став порівняльний аналіз ізотерм сорбції гідроксокомплексів металів за різних рН із залученням в якості додаткових засобів вивчення швидкості сорбційних процесів та спектроскопії в ультрафіолетовій області.

Фактично, автори проводили зондування поверхні сорбентів такими своєрідними зондами, як гідросокомплекси, беручи до уваги залежність ступенів утворення тих чи інших комплексів від рН. Такий підхід є виправданим, оскільки бракує фізичних методів, що безпосередньо надавали б інформацію про сорбційно активні форми та склад продуктів на поверхні сорбентів.

Безумовно, окрема ізотерма адсорбції не дає інформації про хімізм сорбції, але сукупність даних дозволяє робити досить глибокі висновки.

На погляд опонента, найбільш важливими є такі наукові результати з вивчення хімізму сорбції (розділи 3, 4 дисертації).

1. Поділ катіонів металів на групи, що відповідають схильності іонів металів до гідролізу. Катіони металів групи I (Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) найкраще сорбуються аеросилом та оксидами стануму(IV) та титану(IV) при рН, вищих за точку нульового заряду (ТНЗ). Для катіонів групи II (Sb(III), Bi(III), Ti(IV)) найвища сорбція спостерігається при рН \approx 3, тобто у середовищі більш кислому, ніж ТНЗ. Практично повне вилучення катіонів групи III (Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III)) досягається поблизу ТНЗ.
2. Висновок про те, що сорбційно активними формами катіонів груп I та II є нейтральні гідроксиди, а у випадку катіонів групи III таких форм декілька.
3. Висновок про те, що властивості приповерхневого шару сорбентів найбільше впливають на сорбцію катіонів групи III й демонстрація того, що перехід від одного виду гідросокомплексів до іншого (гетерогенний гідроліз) дійсно має місце при сорбції Al(III), Ga(III), In(III). Ці результати стали основою для розробки нового сорбенту – аеросилу, хімічно модифікованого диметилхлорсиланаеросилом (ДМХСА) та фізично модифікованого органічними розчинниками.
4. Висновок (підкріплений, зокрема, і кінетичними даними) про те, що при адсорбції всіх катіонів металів сорбентом ДМХСА головною сорбційно активною формою є нейтральні гідросокомплекси.
5. Схема процесів, що відповідають за сорбцію катіонів металів указаним сорбентом.

Результати, описані О.М. Рахлицькою в розділах 3 та 4 дисертації, стали основою для вибору умов практичного використання сорбенту ДМСХА для розділення та концентрування Al(III), Ga(III), In(III), а також сорбційно-спектрофотометричного визначення мікрокількостей Ga(III) та In(III) (розділи 5, 6 дисертації).

З результатів, одержаних у цій частині дисертації, хотів би виділити такі.

6. Розробка підходу до сорбційного розділення Al(III), Ga(III) та In(III) з використанням ДМСХА з імпрегнованими розчинниками.
7. Розробка сорбційно-спектрофотометричних методик визначення та виявлення мікрокількостей Al(III), Ga(III), In(III) на основі сорбційного розділення елементів-аналогів.

Одержані в роботі наукові результати є новими.

Практичне значення одержаних результатів обумовлюється, по-перше, тим, що визначено умови сорбції катіонів різних металів гідратованими SiO₂, SnO₂, TiO₂, що дозволяє обирати оптимальні умови концентрування та передбачати можливість розділення іонів металів. По-друге, встановлено, як можна так змінювати властивості середовища у приповерхневому шарі сорбентів, щоб забезпечувати ефективне розділення елементів-аналогів. На цій основі запропоновано нові ефективні сорбенти ДМХСА-розчинник. По-третє, запропоновано конкретні методики сорбційного розділення елементів-аналогів

Al(III), Ga(III), In(III), розроблено та апробовано процедури визначення мікрокількостей цих елементів

З результатами дисертації слід ознайомити наукові і навчальні заклади, відомі здобутками у неорганічній хімії, хімії поверхні, аналітичній хімії: Інституту хімії поверхні ім. О.А. Чуйка НАН України, Інституту загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського, Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Львівського національного університету імені Івана Франка Ужгородського національного університету.

3. Достовірність і обґрунтованість наукових положень, результатів і висновків дисертації

Достовірність і обґрунтованість положень, результатів і висновків впливає з того, що автор при проведенні експериментів, обробці та тлумаченні їх результатів додержувалася науково доведених положень, коректно порівнювала дані, одержані за різних умов та різними методами, проводила порівняння власних результатів зі встановленими раніше закономірностями та узагальненнями. Слід підкреслити аналітичний характер та високу якість огляду літератури, який не лише засвідчує знайомство О.М. Рахлицької з роботами попередників, але й вказує на глибоке розуміння проблем.

Правильність, відтворюваність та можливість практичного використання розроблених процедур визначення мікрокількостей Al(III), Ga(III), In(III) забезпечено ретельним виконанням експериментів, додержанням метрологічних вимог та перевіркою результатів аналізів модельних розчинів і реального об'єкту за методом «введено-знайдено».

4. Повнота викладу результатів у наукових фахових виданнях, мова і стиль дисертації та автореферату

Результати дисертації повністю опубліковано 26 наукових робіт, з яких 9 – статті в наукових фахових виданнях. Апробацію результатів проведено на 15 міжнародних, всеукраїнських та регіональних конференціях. Отримано 2 патенти України на корисні моделі. Повнота викладу основних результатів дисертації відповідає діючим вимогам.

Зміст автореферату відповідає змісту дисертації і дає про роботу належне уявлення.

Зауважень до мови та оформлення дисертації та автореферату немає.

Ознак плагіату в тексті дисертації та автореферату не виявлено.

5. Відповідність проведених досліджень і змісту дисертації спеціальності 02.00.01-неорганічна хімія

Паспорт спеціальності 02.00.01-неорганічна хімія визначає формулу спеціальності: «неорганічна хімія – це галузь науки про хімічні елементи, їх прості та складні сполуки (крім органічних), а також закономірності перетворення цих речовин» та серед основних напрямків досліджень указує, зокрема, такі: «Будова та властивості неорганічних сполук», «Закономірності термодинаміки, кінетики та механізмів неорганічних реакцій. Рівноваги у розчинах та розплавах».

Таким чином, напрямки досліджень, проведених О.М. Рахлицькою, та зміст її дисертації відповідають спеціальності 02.00.01-неорганічна хімія.

6. Коментарі, зауваження та питання до тексту дисертації та автореферату

О.М. Рахлицька приділяє велику увагу «гетерогенному гідролізу», під яким слід розуміти утворення на поверхні гідросокомплексів з більшим вмістом гідроксильних груп, ніж домінуючі в розчині (реакція (4) в авторефераті):



О.М. Рахлицька характеризує кислотність поверхневих силанольних груп аеросилу в рамках «2-рК моделі»: $\text{pK}_1 = 5,8$, $\text{pK}_2 = 7,0$.

Сьогодні визнають, що реальна поверхня кремнеземів є більш неоднорідною за кислотністю. Щонайменше 15-20% силанольних груп мають $\text{pK}_a \approx 4-5.5$, решта – $\text{pK}_a 7-9.5$. Це результати експериментальних досліджень (див., наприклад дані, отримані методом surface-sensitive second harmonic generation and sum frequency vibrational spectroscopy, Ostroverkhov V., Waychunas G.A., Shen Y.R. Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 046102). До висновків про наявність на поверхні кремнезему досить кислих груп з $\text{pK}_a = 4.8-5$ привели і наші власні досліді із зондування поверхні флуоресцентними зондами – амінопохідними оксадіазолу. Теоретичні розрахунки також дають схожі оцінки (див., наприклад, Lowe B.M., Skylaris C.-K., Green N.G., Acid-base dissociation mechanisms and energetics at the silica–water interface: An activationless process, J. Colloid .Interf. Sci. August 2015. V. 451, P.231-244).

Сукупність даних про стан поверхні дозволяє розглядати «гетерогенний гідроліз» як іонний обмін, при якому гідратований центр поверхні з групами $\equiv\text{EON}\dots\text{NOH}$ виступає в якості слабкокислотного катіоніту. Наявність гідратованої поверхні є критично важливою для гетерогенного гідролізу, причому, як показано в останній із згаданих статей, а) депротонування ізольованих силанолів у присутності OH^- відбувається дуже швидко, є екзотермічною реакцією і приходить з низькою енергією активації; б) цей процес відбувається як узгоджений рух протонів через «водяний провід»; в) перенос протону є можливим навіть тоді, коли іон H^+ переноситься від поверхні через 4 молекули води.

З огляду на роль у гетерогенному гідролізі поверхневих груп із порівняно високою кислотністю, пригнічення цього процесу на поверхні сорбенту ДМСХА-розчинник однозначно свідчить про зникнення груп такого типу. Цей результат добре узгоджується з нашими спостереженнями: при гідрофобізації поверхні кремнезему шляхом прищеплення ди- та триметилільних груп pK_a дисоціації залишкових силанолів значно підвищуються.

При знайомстві з дисертацією виникли деякі питання та зауваження.

1. В розділі 3.3 обговорюються термодинамічні аспекти адсорбції $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Ga}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$. Лінійні ділянки ізотерм адсорбції описано рівнянням ізотерми Ленгмюра, а підгінні параметри визначено прикладанням лінійного незваженого методу найменших квадратів (МНК) до лінеаризованої ізотерми Ленгмюра.

1.1. В дисертації не наведено залежностей (c_p/a) від c_p , де c_p – рівноважна молярна концентрація сорбату, а – адсорбція, моль/г. Тож незрозуміло, при яких саме рівноважних концентраціях сорбатів залежності близькі до лінійних.

1.2. Нелінійність залежності (c_p/a) від c_p за звичай розглядають як ознаку того, що порушено умови, за яких рівняння Ленгмюра є справедливим; з характеру нелінійності роблять висновки про ефекти, що ускладнюють механізм адсорбції порівняно з ідеальним (таким, що відповідає адсорбційному рівнянню Ленгмюра). Такий аналіз у роботі відсутній.

1.4. Прикладання лінійного МНК приводить до отримання оцінок, що не є оптимальними зі статистичної точки зору, оскільки порушено основні передумови методу найменших квадратів.

1.5. Не наведено дисперсії-коваріації розрахованих параметрів та не показано значущість отриманих оцінок.

Таким чином, використання адсорбційного рівняння Ленгмюра є формальним прийомом, а отримані оцінки підгінних параметрів можна розглядати лише як емпіричні.

2. З аналізу температурної залежності параметрів ізотерми Ленгмюра в дисертації оцінено термодинамічні характеристики сорбційних процесів ΔH^0 та ΔS^0 . Реальний хімізм сорбції набагато складніший, ніж механізм, який відповідає рівнянню Ленгмюра ($A+B=C$); самі ізотерми сорбції не схожі на ізотерми Ленгмюра.

2.1. Отже, одержані в роботі оцінки ΔH^0 та ΔS^0 не піддаються змістовному аналізу. Зокрема, міркування про співвідношення електростатичної та хімічної складових сорбційного процесу видаються необґрунтованими. Очевидно, сама О.М. Рахлицька розуміє вади використаного підходу, оскільки ніде не наводить рівняння реакції, до якої відносяться знайдені нею оцінки ΔH^0 та ΔS^0 і називає ці оцінки уявними.

2.2. Викликають сумніви чисельні значення ΔH^0 та ΔS^0 . Дійсно, варіювання у вивченому інтервалі температур значень ΔG^0 в межах 1-2 кДж/моль є замалим для того, щоб очікувати визначення ΔH^0 та ΔS^0 з прийнятною точністю.

2.3. Кількість значущих цифр, наведених у таблиці 3.2, є зовеликою. Останнє зауваження стосується і даних, що наведені в табл. 4.1.

3. Добре відомо, що властивості таких сорбентів, як гідратовані оксиди силіцію, стануму, титану сильно залежать від умов синтезу та попередньої підготовки. Тому виникло декілька питань:

3.1. Яким було походження сорбентів, як їх готували до використання? Як визначали морфологічні характеристики?

3.2. Які були підстави переносити значення констант дисоціації силанольних груп, визначені у добре відомій статті «Протолитические свойства кремнеземных сорбентов» (автори Чеботарев А.Н., Маркова В.Г., Нгуен Данг Дык, Укр. хим. журнал. 1991. Т. 57, № 10. С. 1073–1076), на залишкові силанольні групи на поверхні ДМСХА (табл. 2.1)?

3.3. Яку питому площу поверхні мають оксиди стануму та титану (табл. 2.1)?

3.4. На підставі яких даних зроблено висновок про те, що при модифікації вихідного аеросилу А-300 99.9% поверхневих силанольних груп вступили в реакцію? На мою думку, такий ступінь перетворення недосяжний. Однозначну відповідь могли б дати результати твердотільної спектроскопії ЯМР на ядрах ^{29}Si , але про них у роботі не згадується.

3.5. Як розуміти дані табл. 2.1 про те, що хімічна модифікація аеросилу не змінює а ні питому поверхню, а ні точку нульового заряду?

4. Сорбційна ємність гідратованих оксидів силіцію, стануму, титану на порядки нижче, ніж питома концентрація силанольних груп. Як можна пояснити той факт, що лише незначна частка силанолів бере участь у зв'язуванні іонів металів?

5. В роботі визначено склад комплексів Ga(III) та In(III) з Ксиленоловим оранжевим на поверхні модифікованого ДМСХА та наведено гетерогенні константи стійкості утворених комплексів.

5.1. До якої реакції відносяться знайдені константи $\beta'_{\text{KO:Ga}} = 6.00 \cdot 10^8$; $\beta'_{\text{KO:In}} = 1.07 \cdot 10^9$? Наскільки коректно порівнювати значення цих констант із константами стійкості комплексів у розчинах та робити на цій основі висновки про вплив середовища на перебіг реакцій комплексоутворення?

5.2. Якими є похибки визначення констант β' ?

6. Дисертація та автореферат написані грамотно, з мінімальною кількістю стилістичних та друкарських помилок. Усе ж вкажу деякі виявлені неточності.

6.1. Виконання систематичних досліджень не є ознакою наукової новизни одержаних результатів, як це стверджується в декларації наукової новизни.

6.2. ДМХСА – це аеросил, модифікований диметилхлорсилільними групами, а не «диметилхлорсиланольними фрагментами» (с. 46).

6.3. Професор Софья Іванівна Печенюк – жінка, а не чоловік.

6.4. Спеціальність „неорганічна хімія” англійською мовою перекладається як „Inorganic chemistry”, а не „Neorganic chemistry” (Summary, с. 23 автореферату).

7. Загальні висновки

Рецензована дисертаційна робота є завершеною працею, в якій отримано нові обґрунтовані результати, що в сукупності розв'язують актуальну для неорганічної хімії задачу встановлення ролі гідролізу катіонів металів, що відрізняються за гідролітичними властивостями, при їх сорбції гідратованими оксидами Sn(IV), Ti(IV), Si(IV) та органо-кремнеземним гібридним матеріалом диметилхлорсиланаеросилом.

Вважаю, що дисертація «Вплив гідролізу на концентрування та розділення Al(III), Ga(III), In(III) гідратованими та алкілованими кремнеземами» за актуальністю, науковим рівнем, новизною та практичною цінністю результатів відповідає чинним нормативним вимогам до кандидатських дисертацій, а її автор Олена Михайлівна Рахлицька заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Доктор хімічних наук, професор
проректор з науково-педагогічної роботи,
професор, в.о. зав. кафедри хімічного
матеріалознавства Харківського
національного університету
імені В.Н. Каразіна



Ю. В. Холін

19 травня 2015 року

Підпис засвідчую
Начальник відділу діловодства
за контролю за виконанням документів