

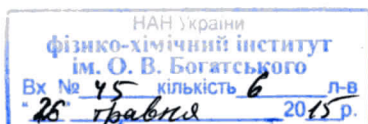
ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Рахлицької Олени Михайлівни** «Вплив гідролізу на концентрування та розділення Al(III), Ga(III), In(III) гідратованими та алкілованими кремнеземами», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

Процеси гідролізу іонів металів вивчаються протягом багатьох років і з точки зору аналітичної хімії та технології розділення металів зазвичай представляються як небажане явище, що заважає ефективному розділенню близьких за хімічними властивостями елементів. З іншого боку відомо, що на межі розподілу тверда фаза – розчин катіону металу існує поверхневий шар адсорбованої води, яка помітно відрізняється за властивостями від води в рідкій фазі. Процеси гідролізу та гідратації з її участю призводять до зміни співвідношення нейтральних і іонних форм сорбату та впливають на механізм та основні параметри сорбції катіонів металів гідратованими оксидами. У випадку модифікованих сорбентів, наприклад, за рахунок їх гідрофобизації, змінюється природа поверхневого шару, що призводить до зміни механізму та ефективності сорбції, що може бути використано при розділенні та концентруванні катіонів металів. При цьому, необхідно враховувати внески не тільки ефекта адсорбційних взаємодій, але й різноманітні сольватаційні ефекти: адсорбтив у водній фазі знаходиться у гідратованому стані, який може змінюватися при переході в адсорбційну фазу. З цього приводу, одним з актуальних питань сорбції катіонів металів з водних розчинів є дослідження впливу природи поверхневих шарів гідратованих і модифікованих діоксидів на кислотно-основні рівноваги в гетерогенних системах, і явищ, пов'язаних із рухом катіонів в логарифмічних міжфазних шарах, що важливо для прогнозування вибіркового вилучення елементів-аналогів при розробці сучасних методик і технологій їх розділення та концентрування. Слід підкреслити, що дане дослідження цікаве як з теоретичної точки зору – для вивчення процесів розподілу сорбату в гетерогенних системах на основі гідратованих та алкілованих кремнеземів, так і з практичної точки зору – для моделювання процесів розділення та концентрування близьких за властивостями речовин, враховуючи їх кислотно-основні характеристики та здатність до гідролізу.

Враховуючи вищесказане, визначену мету, а саме «встановити роль гідролізу катіонів металів, що відрізняються за гідролітичними властивостями, при їх сорбції гідратованими діоксидами Sn(IV), Ti(IV), Si(IV) і алкілованим кремнеземом диметилхлорсиланаеросилом; розробити способи розділення мікрокількостей елементів-аналогів підгрупи алюмінію (Al(III), Ga(III), In(III)) з урахуванням їх здатності до гідролізу в гетерогенних системах», та задачі для її вирішення, можна вважати актуальними.

Дисертаційна робота Рахлицької О.М., викладена на 152 сторінках машинописного



тексту і складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку літератури та додатка. Огляд літератури присвячений порівнянню різноманітних поглядів на механізм сорбції катіонів металів гідратованими оксидами. В ньому проаналізовані дані про вплив природи розчинника на перебіг хімічних реакцій в гомогенних і гетерогенних системах. Зроблено висновок про необхідність врахування гетерогенного гідролізу катіонів металів при їх сорбції гідратованими оксидами. Показана роль гідролізу і гідратації елементів підгрупи алюмінію в утворенні іонно-молекулярних форм, їх стан в об'єктах навколишнього середовища, природних водах і промислових розчинах.

У другому розділі описано умови і основні етапи експериментальних досліджень, наведено вихідні речовини та методики приготування їх розчинів, охарактеризовано обладнання та апаратуру, які використані. Автором залучені сучасні фізико-хімічні методи: спектрофотометрія поглинання та дифузного відбиття, потенціометрія, метод хімічної кольорометрії, атомно-абсорбційна спектроскопія, методики адсорбційного вивчення рівноважних процесів в гетерогенних системах.

У третьому розділі наведено результати систематичних досліджень закономірностей сорбції мікрокількостей Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) поверхнею гідратованих діоксидів Sn(IV), Ti(IV), Si(IV) з врахуванням вкладу адсорбованої води та індивідуальних кислотно-основних характеристик компонентів гетерогенної системи в механізм сорбції та оптимізацію її основних параметрів. За характером сорбційного вилучення всі досліджувані катіони металів умовно поділені автором на три групи відповідно до їх констант гідролізу: **I** – Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), сорбція яких проходить відповідно до їх $pH_{M(OH)_n}$; **II** – Sb(III), Bi(III), Ti(IV), для яких $pH_{\text{онт}} \approx pH_{\text{тиз}}$ ($pH_{\text{онт}} \approx 3$) і легкогідролізовані катіони **III** – Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), параметри сорбції яких залежать від кислотно-основних властивостей компонентів гетерогенної системи, а для наближеної оцінки значень $pH_{\text{онт}}$ сорбції катіонів III групи необхідно враховувати ступінь гетерогенного гідролізу. Показано, що сорбційно-активною для всіх досліджуваних катіонів є нейтральна гідроксоформа, яка утворюється як в об'ємі водного розчину при заданому значенні pH, так і в шарі адсорбованої води на поверхні гідратованих діоксидів внаслідок додаткового гетерогенного гідролізу в разі легкогідролізованих катіонів. Для більш однозначної інтерпретації результатів авторами були отримані ізотерми сорбції Al(III), Ga(III), In(III) гідратованими сорбентами при різних температурах, для яких в області виконання рівняння Ленгмюра розраховані значення уявних термодинамічних функцій ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 , які, як стверджує автор, відповідають енергії утворення олових зв'язків.

В четвертому розділі розглянуто закономірності та механізм міжфазного розподілу досліджуваних катіонів металів в гетерогенних системах диметилхлорсиланаеросил – поліпр-

ний розчинник – водний розчин катіону металу. На підставі вивчення механізму нерерозподілу сорбату в досліджуваних гетерогенних системах при варіюванні рН, природи розчинника-гідрофілізатора, часу контакту фаз, концентрації катіонів та їх кислотно-основних характеристик автором зроблений висновок щодо активної участі шару розчинника в екстракційно-сорбційному процесі на поверхні організованої системи.

Ще на стадії попереднього обговорення дисертаційної роботи певне несприйняття та дискусією викликали деякі ізотерми сорбції, зважаючи на їх незвичний вигляд. Вони відрізняються від звичайних ізотерм наявністю вертикальних участків та «загинами» у лівий бік. Необхідно мати на увазі, що при побудові ізотерм сорбції незалежною змінною фактично є початкова концентрація сорбату, а на самих графіках по осі абсцис відкладається її рівноважна концентрація у розчині, яка є складною функцією вихідної концентрації. У випадку класичних ізотерм сорбції залежність між початковою та рівноважною концентраціями у розчині зазвичай симбатна, а на приведених дисертантом ізотермах вона антибатна. «Геометрично» це виражається у тому, що на певних ділянках ізотерми при збільшенні початкової концентрації сорбату його рівноважна концентрація у розчині залишається постійною (вертикальні ділянки) або навіть зменшується (загин в ліву сторону). Мабуть, для більшої наглядності дисертанту слід було б навести деякий допоміжний (проміжковий) графік залежності між початковою та рівноважною концентраціями сорбату, де ця антибатність добре б простежувалася. Необхідно відмітити, що такий незвичний вигляд ізотерм сорбції пов'язаний з наявністю на поверхні сорбенту різних кооперативних ефектів, які посилюються по мірі збільшення кількості сорбованої речовини. Вони зустрічаються рідко, мало досліджені та важко піддаються інтерпретації. Тому безсумнівною заслугою автора є те, що незважаючи на складність процесу, він отримав максимум корисної інформації і показав, що основною особливістю досліджуваних систем є їх багатокomпонентність. Під впливом різьоманітних факторів відбуваються певні зміни складу та стану як сорбату у розчині, так і поверхневих фаз, що впливає на сорбційні рівноваги між ними. Встановлено, що полярний розчинник, з одного боку, є гідрофілізуючим агентом, з іншого – бере активну участь в сорбційних процесах, а саме в перенесенні сорбційноактивних форм з розчину до кремнеземної матриці.

У п'ятому та шостому розділі показана можливість практичного використання організованої системи диметилхлорсиланаеросил – полярний розчинник для розділення, концентрування та подальшого визначення елементів-аналогів підгрупи алюмінію. Їх сорбційне розділення у модельних трикомпонентних розчинах виконано в статичному режимі з використанням різних гідрофілізаторів – етанолу та ацетону. Автором вивчено вплив заважаючих катіонів на процес сорбційного вилучення $Al(III)$, $Ga(III)$, $In(III)$ з модельних розчинів.

На основі отриманих даних розроблено декілька варіантів сорбційно-спектрофотоме-

тричних методик визначення мікрокількостей Ga(III), In(III): у розчині після десорбції останніх з поверхні комбінованого сорбенту; методом спектроскопії дифузного відбиття на поверхні організованої системи та візуально-колориметричного тест-визначення з використанням кольориметричних шкал.

До наукової новизни дисертаційної роботи Рахлицької О.М. слід віднести наступне:

Показано, що сорбційно активною для всіх досліджуваних катіонів є нейтральна гідроксоформа, яка утворюється як в об'ємі водного розчину при заданому значенні рН, так і в шарі адсорбованої води на поверхні гідратованих діоксидів, що в свою чергу помітно підвищує відмінності відомих констант мономерного гідролізу та не дозволяє здійснювати сорбційне розділення елементів-аналогів.

Встановлено, що розділення легкогідролізованих катіонів можливе в разі зведення до мінімуму гідролізу сорбату в поверхневому шарі алкілованого кремнезема при використанні організованої системи, отриманої імпрегнуванням гідрофобної поверхні диметилхлорсиланаеросила полярним розчинником. При цьому розчинник-гідрофілізатор виконує як функцію гідрофілізації поверхні, так і здійснює транспортну функцію – перенесення нейтральних частинок сорбату до сорбційно-активних центрів кремнеземної матриці, що дає право говорити про селективність в цілому організованої системи диметилхлорсиланаеросил – полярний розчинник.

Не викликає сумнівів **практичне значення отриманих результатів**. Автором запропоновано нову організовану систему на основі диметилхлорсиланаеросила, яка дозволяє запобігати гетерогенному гідролізу легкогідролізованих катіонів, що сприяє розділенню та концентруванню мікрокількостей елементів-аналогів підгрупи алюмінію. Суттєво, що запропоновані методики розділення Al(III), Ga(III), In(III) захищені деклараційними патентами України на корисні моделі, що свідчить про оригінальність та практичну цінність прикладної частини дисертації.

Позитивно слід оцінити увагу автора щодо правильності одержаних результатів аналізів за допомогою альтернативних методик вимірювання та класичним методом «ведено-знайдено». Особливу увагу у роботі привертає те, що автором при вивченні процесів сорбції – десорбції у гетерогенних системах були використані теоретичні основи неорганічної, фізичної та аналітичної хімії, а також принципи кореляційного аналізу з графічними та розрахунковими методами аналізу ізотерм сорбції. Такий комплексний підхід дозволяє зробити висновок про достатню **відтворюваність і достовірність отриманих автором експериментальних даних, а наукові узагальнення на їх основі визнати обґрунтованими**.

По роботі можна зробити наступні зауваження.

1. Простий перерахунок зробленого не може бути показником наукової новизни

(с. 10).

2. Термодинамічні розрахунки виконані тільки для систем гідратований діоксид – водний розчин катіону металу. Було б бажано провести подібні розрахунки і для комбінованого сорбенту.

2. По результатам спектрів дифузного відбиття можна судити тільки про наявність молекул органічної фази на поверхні сорбенту, але не можна нічого сказати про спосіб їх закріплення (через метильні групи).

3. Не зовсім зрозуміла необхідність у розробці твердофазного кольорометричного визначення елементів підгрупи алюмінію, особливо у варіанті з використанням тест-шкал. Такі визначення навряд чи будуть мати масовий характер.

4. У роботі декларується, що її результати можуть бути використані для аналізу розчинів Байєровського процесу, у яких концентрації Ga (III) та In (III) нікчемні на фоні переважної кількості алюмінію. Сама ж методика продемонстрована на модельних розчинах, у яких концентрації вказаних елементів співставні.

5. На думку опонента не слід було вводити скорочення для таких словосполучень як: кремнеземная матрица (КЗМ), легкогидролизуемые катионы (ЛГК), катионы металлов (КМ), ионно-молекулярные формы (ИМФ), алкилированные кремнеземы (АК), сорбционно-активная форма (САФ), гидроксоформа (ГФ), двойной электрический слой (ДЭС). Зловживання подібними скороченнями перетворює нормальний людський текст у «китайську грамоту». Якщо це було зроблено з метою економії місця, то простіше було розставити переноси у словах, що суттєво скоротило би об'єм напечатаного матеріалу.

6. Слід було привести якщо не формулу, то хоча би дефініцію коефіцієнта розділення *K (с. 111).

7. На комбінованому сорбенті розділення індію та галію відбувається при рН 5 (рис. 5.1), а не при рН 4, як це стверджується у тексті (с. 111).

8. У таблицях 5.1 та 5.2, очевидно, переплутані дані. Результати по двокомпонентній суміші Al – In повинні бути у табл. 5.1, трикомпонентної Al-Ga-In – у табл. 5.2

Наведені зауваження не принципові та не знижують загального позитивного враження від дисертації, яка виконана на високому професійному рівні та представляє собою завершену кваліфікаційну роботу. Автореферат дисертації та опубліковані наукові роботи повністю відображають її зміст.

За своєю актуальністю, новизною, практичною цінністю, достовірністю експериментальних даних та обґрунтованістю висновків дисертаційна робота Рахлицької О.М. «Вплив гідролізу на концентрування та розділення Al(III), Ga(III), In(III) гідрато-

ваними та алкілованими кремнеземами» відповідає вимогам Постанови Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» від 24.07.2013, № 567, до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

Офіційний опонент,
старший науковий співробітник
Фізико-хімічного інституту
ім. О.В.Богатського НАН України,
кандидат хімічних наук

25 травня 2015 р.



І.І.Желтвай

підпис І.І.Желтвая засвідчую

Вчений секретар ФХІ НАН України, канд. хім. наук



Є.В.Шабанов