

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Буніної Зінаїди Юріївни «Сорбція іонів лантаноїдів полімерними сорбентами з іммобілізованими О-дентатними лігандами», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи. Застосування лантаноїдів зростає завдяки їх унікальним каталітичним, магнітним, оптичним та хімічним властивостям. Зростання використання лантаноїдів сприяє необхідності розробки селективних чутливих методів їх індивідуального визначення та вилучення з багатокомпонентних матриць. Визначення малої кількості речовини в об'єктах як природного, так і геологічного походження є досить складною задачею для вирішення якої необхідно застосовувати методи концентрування поєднуючи їх з чутливими інструментальними методами визначення. Матеріали функціоналізовані селективними групами є персективним класом адсорбентів при концентруванні та вилученні іонів лантаноїдів. Широке практичне застосування таких функціоналізованих матеріалів значною мірою стримується труднощами пов'язаними з пошуком функціональних груп селективних до іонів лантаноїдів при їх одночасній присутності. Тому розробка сучасних способів одержання сорбційних матеріалів для селективного вилучення мікрокількостей іонів лантаноїдів та їх розділення з багатокомпонентних розчинів є **актуальною задачею.**

Мета роботи полягає у встановленні закономірностей вилучення іонів лантаноїдів з водних розчинів сорбційними матеріалами на основі кополімерів стирену та дивінілбензену, імпрегнованих N,N,N',N'-тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти (ТОДГА), кремнеземами з ковалентно закріпленими похідними каліксаренів та іон-імпринтованими полімерами.

Наукова новизна роботи. Вперше отримано гадоліній-імпринтовані полімери з різними О-дентатними лігандами за допомогою хімічної іммобілізації та методу «трепінгу». Досліджено та порівняно сорбційні властивості отриманих матеріалів по відношенню до іонів гадолінію та інших лантаноїдів. Показано, що найкращим імпринтинг-ефектом характеризуються кополімери етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти, отримані методом «трепінгу» з Алізариновим червоним С зі ступенем зшивання 80 %.

Виявлено, що кополімери з дивінілбензеном мають більшу сорбційну ємність, ніж кополімери з етиленглікольдиметакрилатом, через більшу спорідненість похідних бензену до антрахінонових барвників.

Вперше всебічно досліджено сорбційні властивості кополімерів стирену і дивінілбензену з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА. Підтверджено, що всі молекули ліганду на поверхні доступні для іонів адсорбтиву та задіяні у процесі зв'язування.

Доведено, що найвищий рівень комплементарності молекул ТОДГА, іммобілізованих на поверхні носія, досягається для лантаноїдів з іонним радіусом $0,0894 \pm 0,0014$ нм.

Встановлено хімізм вилучення адсорбтивів дослідженими матеріалами та визначено фізико-хімічні характеристики сорбційних процесів, що є надійним підґрунтям для вибору оптимальних умов застосування цих матеріалів як сорбентів для прободготовки в хімічному аналізі.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено методику визначення слідових кількостей Європію у відновленій сировині для вирощування монокристалів

SrI₂ із застосуванням імпринтованого сорбенту з найкращими сорбційними характеристиками для попереднього концентрування іонів європію на колонці. Розроблена методика дозволяє знизити межу виявлення європію у цих об'єктах методом АЕС-ІЗП до $1 \cdot 10^{-7}$ мас. %.

Показано, що ефективність екстракції ²⁴¹Am на колонках, що наповнені отриманими твердофазними екстрагентами, що містять кополімер стирену і дивінілбензену, імпрегнований ТОДГА, становить 95,0 %.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора. Наукові результати, отримані здобувачем, опубліковано в 13 наукових працях, з них 3 статті в наукових фахових виданнях України, 2 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до наукометричних баз даних SCOPUS та Web of Science, 1 статтю, яка додатково відображає результати дисертаційної роботи, 7 тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційну роботу викладено на 185 сторінках машинописного тексту, що включає 23 таблиці, 65 рисунків та складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків і списку використаних джерел з 189 найменувань і 3 додатків.

У **вступі** обгрунтовано актуальність роботи, зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами науково-дослідних робіт ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України», сформульовано мету і задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, окреслено особистий внесок здобувача, приведено відомості щодо апробації роботи на наукових конференціях за напрямком проведених досліджень.

У **першому розділі** представлено огляд літератури щодо властивостей та застосування іонів лантаноїдів, а також методів іммобілізації лігандів на поверхні полімерів для їх вилучення. Крім того, узагальнено дані про методи закріплення тетраоктилдіамід дигликолевої кислоти на поверхню носіїв для ефективного вилучення актиноїдів та лантаноїдів з рідких радіоактивних відходів. Розглянуто механізми імпринтингу іонів лантаноїдів методом хімічної іммобілізації та «трепінгу». На підставі аналізу літератури зроблено висновок про необхідність детального вивчення оптимізація умов отримання іон-імпринтованих полімерів, дослідження умов сорбційного вилучення лантаноїдів із водних розчинів адсорбентами на основі полімерів. Проаналізовано матеріали, що використовуються для модифікування поверхні каліксаренами з метою вилучення іонів лантаноїдів.

Другий розділ присвячено оптимізації умов синтезу іон-імпринтованих кополімерів етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти. Методом радикальної полімеризації одержано ряд полімерних матеріалів з різним ступенем зшивання. Досліджено та оптимізовано умови вимивання іону-шаблону з одержаних полімерних матеріалів. Одержані матеріали охарактеризовано фізико-хімічними методами. Показано, що зі зменшенням ступеня зшивання полімерної матриці зменшується величина питомої площі поверхні синтезованих зразків. Встановлено, що чим жорсткіший полімерний каркас, тим більш розвинена пористість одержаного адсорбенту.

Вивчено залежності ступеня вилучення іонів гадолінію одержаними полімерними матеріалами. Показано, що ступінь вилучення іонів гадолінію збільшується зі збільшенням кислотності розчину й максимальне вилучення спостерігається при pH ≥ 5 , що пов'язано з дисоціацією функціональних груп поверхні полімеру та створення сприятливих умов для взаємодії з іонами лантанодів. Побудовано ізотерми сорбції іонів гадолінію на одержаних полімерних адсорбентах, які були проаналізовані за рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха. Показано, що розподіл центрів адсорбції аналітів на поверхні

полімерних адсорбентів є неоднорідним. Попередня оцінка селективності одержаних матеріалів щодо ряду лантаноїдів відповідно до значень коефіцієнту розподілу. Встановлено залежності значень коефіцієнту розподілу від порядкового номеру досліджених іонів лантаноїдів для полімерів зі ступенем зшивання 93,0%, 86,0%, 80% і т.д.

У третьому розділі описано синтез та дослідження сорбційних властивостей гадоліній-імпринтованих полімерів з використанням дивинілбензену як зшиваючого агенту. Вивчено залежності ступеня вилучення іонів гадолінію одержаними полімерними матеріалами, які в цілому повторюють хід залежностей для полімерних адсорбентів отриманих з іншими зшиваючими агентами. Залежності коефіцієнта розподілу від атомного номеру лантаноїдів в періодичній системі мають прояви тетродного ефекту. Показано, що початкові ділянки ізотерм адсорбції Gd^{3+} іонів на одержаних полімерних адсорбентах краще описуються рівнянням Фрейндліха. Тільки для полімерів з низьким ступенем зшивання (60 %) спостерігається імпринтинг-ефект. Незважаючи на гелеподібну структуру полімерів та нерозвинену площу поверхні вдалося розробити методику вилучення і концентрування слідових кількостей Eu^{3+} з відновлювальної сировини з використанням полімерного адсорбенту на основі дивинілбензену.

В четвертому розділі наведено результати систематичного дослідження сорбентів з ковалентно та нековалентно закріпленими групами ТОДГА та фосфорильованими каліксаренами, які мають центри специфічної взаємодії. Адсорбційні властивості одержаних адсорбентів вивчали по відношенню до іонів європію, як основного компоненту високорадіоактивних кислотних відходів атомних станцій. Досліджені умови нековалентного закріплення ТОДГА на неіоногенні пористі носії вітчизняного виробництва на основі дивинілбензену та стирену у присутності пороутворювача.

Досліджено залежності сорбційних властивостей матеріалів імпрентованих ТОДГА від рН розчину в інтервалі від 0 до 7.0. Показано, що одержані матеріали селективно вилучають Eu^{3+} як з сильноокислих розчинів (6,0-0,5 моль/л HNO_3), так й з нейтральних – рН=6.0. Одержані ізотерми адсорбції Eu^{3+} на типовому зразку описується рівнянням мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, а сорбційна рівновага встановлюється протягом години й описується рівнянням псевдо-першого порядку та Думвальда-Вагнера. Досліджено сорбцію Eu^{3+} у динамічних умовах. Показано, що значення динамічної сорбційної ємності адсорбенту близькі до відповідних показників одержаним в статичних умовах. Колонки протестовано на ефективність екстракції ^{241}Am в об'єктах, що містять радіонукліди. Показана їх висока селективність по відношенню до цільового радіонукліду (95 %).

В п'ятому розділі описано методики синтезу одержаних полімерних та кремнеземвмісних матеріалів. Наведено перелік використаних реагентів та обладнання, що використано у роботі. Описано основну методологію дослідження адсорбційних властивостей одержаних матеріалів щодо іонів лантаноїдів.

У одному з додатків наведено список публікацій здобувача.

При розгляді дисертаційної роботи виникає ряд зауважень та запитань:

1. В роботі не сформульовано основних закономірностей вибору функціоналізованих полімерних адсорбентів для вилучення та розділення «легких» та «важких» іонів лантаноїдів. В роботі відсутнє пояснення механізму зміни селективності лігандів до ряду лантаноїдів. Формулювання принципів високої селективності адсорбентів відсутнє.
2. Чим обумовлено вибір іону гадолінію та барвника, як темплатів при синтезі іон-імпринтованих полімерів, хоча алізариновий червоний С нетиповий індикатор при спектрофотометричному визначенні іонів лантаноїдів? Жорсткі кислоти згідно теорії

ЖМКО Пірсона є малими багатозарядними іонами та несхильні до поляризації, а не як вказано в дисертаційній роботі («великі сильнозаряджені іони лантаноїдів...»).

3. Чому у роботі відсутня бодай одна реакція радикальної полімеризації отримання іон-імпринтованих полімерних сорбентів з різними зшиваючими агентами? Яким чином можна описати механізм адсорбції цільових аналітів без інформації про активні функціональні групи на поверхні полімерних адсорбентів? В роботі повністю відсутні дані дослідження поверхневих комплексів, що утворюються в результаті взаємодії функціональних груп та іонів лантаноїдів, запропонований склад комплексів зі співвідношенням метал : ліганд = 1:3 при взаємодії ТОДГА з Ln^{3+} є малоімовірним на поверхні адсорбенту (рис. 4.8), тому механізм сорбції досліджених аналітів потребує додаткових досліджень.
4. На чому ґрунтується твердження про енергетичну неоднорідність адсорбційних центрів на поверхні іон-імпринтованих полімерів. Як її оцінювали в роботі? Про які саме адсорбційні центри йдеться?
5. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для досліджених полімерних адсорбентів мають різні форми петлі гістерезису, не всі з них є НЗ-типу й не всі мають перегин при $p/p_0=0,8$ (стр. 76). Чи були проведені розрахунки розподілу пор за розмірами адсорбентів? На основі яких даних зроблено висновок щодо макропористості одержаних адсорбентів?
6. Яким методом визначено вміст каліксаренів на поверхні силікагелю? Чим обумовлена така висока точність його визначення? Чи помічена селективність вилучення іонів Європію в присутності інших лантаноїдів фосфорильованими каліксаренами закріпленими на поверхні силікагелю?
7. Оцінка впливу неорганічних та органічних інтерферуючих макрокомпонентів, типових для природних вод, радіаційних відходів, відпрацьованих виробів, тощо, на сорбційну здатність розроблених полімерних адсорбентів щодо радіонуклідів та інших іонів лантаноїдів відсутня.
Чим обумовлений вибір саме цих іонів металів й саме при рН 6,0 в табл. 2.4. (суміш №2)? Чому не досліджено вплив іонів Ca(II) , Mg(II) , гуматів та інших компонентів природних вод на ступінь вилучення іонів лантаноїдів? Яка буде селективність до інтерферуючих іонів у кислих розчинах? Чи впливатимуть аніони на вилучення іонів лантаноїдів з технологічних стічних вод?
8. Яка поведінка кінетичної кривої на початковій ділянці до 5 хв (див. наприклад, рис. 2.11)? Якщо кінетика сорбції настільки швидка, то яка необхідність у проведенні сорбційних досліджень 1 год та більше? Чому вилучення іонів гадолінію проведено при рН 6, якщо кількісне вилучення досягнуто при рН 7 (рис. 2.7)?
9. Порівнювати сорбційну ємність адсорбенту з розрахованою за рівняння Фрейдліха величиною K_F неварто, так як це рівняння є емпіричним й його параметри не мають строгого фізичного змісту.
10. Ізотерми адсорбції іонів лантаноїдів, ІЧ-спектри та ізотерми адсорбції/десорбції азоту одержаних адсорбентів зображені виключно на окремих графіках й не порівняні між собою, що утруднює їх інтерпретацію та аналіз за їх змінами в процесі дослідження. Аналогічно щодо описування умов проведення експериментальних досліджень в тексті дисертації, а не в експериментальній частині (розділ 5).
11. Підписи до таблиць не відображають в повній мірі їх зміст (див. наприклад, табл. 2,3, табл. 2.7, табл. 3.4 і т.д.). Яка підстава називати об'єм розчину під час проведення адсорбційних вимірювань «аліквота розчину»?
12. Зустрічаються невдалі вирази, жаргоні висловлювання та некоректне використання термінології, наприклад, «прищеплюваних лігандів», «крива проскакування», «процесі реакції адсорбції», «великі сильнозаряджені іони», «запротоновані», «сильніше збільшення у вставках», «передполяризаційних сумішей», «отримання ізотерм адсорбції» і т.д. Цей ряд прикладів може бути продовженим.

Вказані зауваження не є принциповими.

Автореферат дисертації оформлений задовільно, але повно передає зміст дисертаційної роботи та статей опублікованих за темою роботи.

Загалом слід зазначити, що у дисертаційній роботі *Буніної З.Ю.* матеріал викладено доступно і ясно. Дисертаційна робота добре проілюстрована.

Дисертаційна робота є завершеним дослідженням, в якому отримано та застосовано нові науково обгрунтовані результати для вирішення актуальних задач хімічного аналізу. Враховуючи актуальність, об'єм виконаних досліджень, рівень наукової новизни та практичної значимості, обгрунтованість та достовірність отриманих результатів, вважаю, що дана дисертаційна робота за об'ємом експериментальних досліджень, виконаних на сучасному рівні, відповідає поставленій меті та вирішеним задачам і, в цілому, за своєю результативністю відповідає вимогам, які пред'являються до кандидатських дисертацій, а також п.п. 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України за № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України за № 656 від 19 серпня 2015 р., № 1159 від 30 грудня 2015 р., № 567 від 27 липня 2016 р., № 943 від 20 листопада 2019 р., № 607 від 15 липня 2020 р.) щодо кандидатських дисертацій, а її автор - **Буніна Зінаїда Юріївна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
Старший науковий співробітник
Інституту колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
кандидат хімічних наук

02 вересня 2021 р.

Підпис с.н.с. Н.Г. Кобилінської засвідчую:

Начальник відділу кадрів
Інституту колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України



Н.Г. Кобилінська

О.О. Мусаєва