

Отзыв

официального оппонента о диссертации Парфеновой Виктории Валерьевны «Концентрирование и сорбционно-спектроскопическое определение благородных металлов и рения с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Определение металлов платиновой группы, золота и серебра в природных и техногенных объектах в большинстве случаев невозможно без их предварительного концентрирования и отделения от макрокомпонентов. Среди методов разделения и концентрирования метод твердофазной экстракции с применением селективных сорбентов является экологически безопасным и наиболее эффективным, поскольку позволяет выделять целевые компоненты из больших объёмов растворов на небольшой навеске сорбента. Настоящая работа посвящена синтезу селективных сорбентов для осуществления твердофазного извлечения с целью концентрирования и отделения от мешающих элементов микроколичеств благородных металлов и рения из геологических образцов и объектов техногенного происхождения при разработке высокочувствительных методик анализа спектроскопическими методами. Предложены чувствительные методики тест-определения платиновых металлов, золота, серебра и рения в объектах различной природы. В этой связи работа Парфеновой В.В. актуальна и имеет большое практическое значение.

Первая глава диссертационной работы является обзором литературы, в котором автор рассматривает сорбенты на основе органической и неорганической матриц, применяемые для концентрирования платиновых металлов, золота, серебра и рения. Большое внимание уделено применению природных и искусственных кремнезёмов, модифицированных различными комплексообразующими реагентами, и их применению в различных вариантах сорбционно-спектроскопического определения элементов платиновой группы, золота, серебра и рения. В результате анализа литературы по теме диссертации Парфенова В.В. обосновывает актуальность научного исследования.

В главе 2 приводятся характеристики исследуемых сорбентов на основе силикагелей, химически модифицированных различными серосодержащими группами, описаны методики их синтеза, приведены результаты исследования термической устойчивости сорбентов методами

дифференциальной сканирующей калориметрии и термографического анализа, представлено описание их гидролитической устойчивости и ИК-спектроскопического исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования сорбции ионов благородных металлов и Re(VII) в зависимости от ряда факторов (кислотность раствора, температура, время сорбции, концентрация, присутствие лабилизирующего агента) и установлены основные закономерности. Показано, что при комнатной температуре на исследуемых сорбентах происходит отделение кинетически лабильных хлорокомплексов платиновых металлов, Au(III) и Ag(I) от кинетически инертных хлорокомплексов и Re(VII) . При повышенной температуре ($95\text{ }^{\circ}\text{C}$) в присутствии лабилизирующего агента (SnCl_2) из $1\text{--}3\text{ M HCl}$ достигается количественное извлечение всех элементов платиновой группы, Au(III) , Ag(I) и Re(VII) и их отделение от цветных металлов.

Несомненным достоинством работы являются исследования состава поверхностных комплексов определяемых ионов металлов с применением различных спектроскопических методов (ЭПР, люминесценция, диффузное отражение). Установлено, что ионы металлов в поверхностных комплексах с серосодержащими лигандами находятся в низших степенях окисления, а присутствие SnCl_2 приводит к образованию разнолигандных комплексов Ru(II) , Os(II) Re(II) . Показано, что на поверхности сорбентов формируются координационно-ненасыщенные комплексы, способные присоединять дополнительные лиганды. Применение в качестве «внешнего лиганда» тиокетона Михлера привело к образованию интенсивно окрашенных разнолигандных комплексов, что было использовано при разработке чувствительных методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II) , Au(III) и Ag(I) . Обнаружено, что чувствительность сорбционно-фотометрического определения зависит от количества привитых активных групп на поверхности сорбента. Причём, с увеличением количества привитых групп чувствительность определения возрастает для ионов металлов, образующих монолигандные поверхностные комплексы и уменьшается для ионов металлов, образующих разнолигандные комплексы. Установленные закономерности сорбционных процессов автором работы успешно использованы для разработки высокочувствительных методик определения.

Большой интерес и практическую ценность представляют методики сорбционно-люминесцентного определения платины, золота и серебра, сорбционно-фотометрического определения Os(VIII) , рения, рутения, серебра, палладия и платины, сорбционно-атомно-эмиссионного с

индуктивно связанной плазмой определения платины, палладия, золота и серебра. Сорбционно-спектроскопические методики протестированы при анализе руд различного происхождения, техногенных вод, электронного лома, алюмоплатинорениевых катализаторов.

Современным практическим результатом проведённых научных исследований являются методики тест-определения ионов благородных металлов и рения. Тестовые методики основаны на образовании интенсивно окрашенных комплексов на поверхности сорбентов, что позволяет достичь высокой чувствительности определения (ПО~0,1 мкг/0,1 г сорбента).

На основании проведённых исследований Парфеновой В.В. разработаны оригинальные высокочувствительные методики сорбционно-спектроскопического и тест-определения ионов благородных металлов и рения, научная новизна которых защищена 2-мя патентами РФ.

Достоверность результатов определений предлагаемыми методиками не вызывает сомнений, поскольку она подтверждена анализом государственных стандартных образцов, стандартных образцов предприятий, сопоставлением данных, полученных независимыми методами, или введением стандартной добавки.

Однако по работе можно сделать следующие замечания:

1. Автор утверждает (с. 109), что отделение цветных металлов от благородных на исследуемых сорбентах можно осуществлять в среде хлороводородной кислоты в интервале концентраций 1–4 моль/л, где, по утверждению автора, их сорбция отсутствует. Однако, на сорбентах ДТКС, ТДТС и МФС (рис. 45, с. 110) сорбция меди (II) достигает от 50 до 80 %.

2. На с. 142 описывается эксперимент с применением гидразина и SnCl_2 , который автор проводил для выяснения роли SnCl_2 в процессе сорбции Re(VII) сорбентами с серосодержащими функциональными группами. Вместе с тем, роль SnCl_2 в данном случае так и не подчёркнута.

3. С чем связано значительное уменьшение диапазона определяемых содержаний с увеличением количества привитых групп от 0,16 до 0,20 ммоль/г на поверхности сорбента ДТКС (табл. 35, с. 182) при сорбционно-фотометрическом определении Os(VIII) и Pd(II) методом спектроскопии диффузного отражения без ТКМ?

4. Некоторые спектры диффузного отражения, в частности, после сорбции Os(VIII) на всех исследуемых сорбентах (рис. 55, с. 127), Pd(II) – на сорбенте ДТКС (рис. 84, с. 179) имеют слабовыраженный характер. Применение «производных» спектров диффузного отражения могло бы значительно улучшить разрешение отдельных полос, снизить влияние фона и повысить тем самым чувствительность определения.

5. Некорректно используется термин «диапазон определяемых содержаний» (ДОС) (табл. 19, 21, 23), поскольку он определяется как «область содержаний определяемого компонента в анализируемом объекте, которые можно определить по данной методике» и не может иметь размерность мкг/0,1 г сорбента. Такое представление метрологических характеристик разработанных методик затрудняет их сравнение с другими методиками, имеющимися в литературе.

6. Неверно представлено число значащих цифр в результатах анализа исследуемых образцов природного и техногенного происхождения с применением разработанных методик в табл. 37 (с. 189), табл. 38 (с. 191).

Сделанные замечания не снижают ценности работы Парфеновой В.В.. Диссертационная работа представляет законченное исследование – в ней показано, что сорбенты на основе силикагеля, модифицированного серосодержащими комплексообразующими группами, позволяют совмещать процесс твердофазной экстракции микроколичеств ионов металлов платиновой группы, золота, серебра и рения из растворов с последующим их определением спектроскопическими методами.

Представленные в работе научные положения обоснованы, выводы отражают основные результаты работы. Диссертация хорошо оформлена, написана понятным языком.

Основные результаты работы опубликованы достаточно полно. Автореферат отражает основные положения диссертации.

Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор Парфенова Виктория Валерьевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук.

Скворцова Лидия Николаевна,
доцент кафедры аналитической химии
Национального исследовательского
Томского государственного университета,
кандидат химических наук (специальность
02.00.02 – аналитическая химия), доцент
634050 Томск, пр. Ленина, 36
E-mail: lnskvorcova@inbox.ru
тел.: 8-3822-42-10-41