

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Парфеновой Виктории Валерьевны

«Концентрирование и сорбционно-спектроскопическое определение благородных металлов и рения с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Оценка актуальности диссертационной работы

Определение металлов платиновой группы, золота, серебра и рения при анализе природных и промышленных объектов является сложной аналитической задачей. Сложный многокомпонентный состав растворов, низкое содержание благородных металлов и рения, многообразие форм, в которых они могут находиться, обуславливает необходимость разработки эффективных методов концентрирования, разделения и отделения их от сопутствующих элементов.

Наиболее перспективным решением этой проблемы является применение сорбционных методов концентрирования, применение которых обеспечивает избирательность и эффективность извлечения микроэлементов из сложных по составу растворов, простоту выполнения, возможность сочетания с различными инструментальными методами анализа.

Избирательность и эффективность сорбентов определяется наличием характерных функционально-аналитических групп, которые в соответствии с природой донорных атомов могут образовывать комплексы с ионами металлов, находящихся в растворе. Платиновые металлы, золото, серебро и рений образуют с серосодержащими лигандами прочные комплексы, более устойчивые в кислых средах, чем комплексы других металлов, что широко используется для отделения благородных металлов от цветных. Кинетически лабильные в реакциях замещения лигандов платиновые металлы (палладий и платина), а также золото и серебро, образуют с серосодержащими лигандами комплексы при более мягких условиях, по сравнению с кинетически инертными платиновыми металлами (родием, иридием, рутением, осмием), которые взаимодействуют с серосодержащими лигандами при повышенных температурах и в течение длительного времени.

В связи с этим для сорбционного концентрирования благородных металлов, их разделения и отделения от цветных металлов наибольший интерес представляют кремнезёмы, химически модифицированные серосодержащими группами. Жесткая структура матрицы данных сорбентов определяет ряд ценных свойств, прежде всего отсутствие набухания и хорошие кинетические характеристики, что облегчает работу с сорбентами. Отсутствие собственной окраски и люминесценции создает предпосылки использования этих сорбентов в

гибридных методах анализа с применением методов молекулярной спектроскопии для определения элементов в фазе сорбента, что особенно важно для некоторых платиновых металлов, десорбция которых затруднена.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 177 наименований. Работа изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 38 таблиц.

Во введении приведена актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзор литературы) рассмотрены различные виды сорбентов на органической и неорганической основе для выделения, концентрирования и сорбционно-спектроскопического определения платиновых металлов, золота, серебра и рения, оценены их преимущества и недостатки. Критическое рассмотрение литературных данных позволило соискателю сделать заключение о перспективности использования для сорбционного концентрирования изученных элементов сорбентов на основе кремнезема, химически модифицированного различными серосодержащими группами.

Во второй главе диссертации приведены реагенты, приборы, методики проведения экспериментов, методики синтеза сорбентов, данные об устойчивости этих сорбционных материалов при 95°C в сильно-кислых средах, что особенно важно, поскольку кинетически инертные платиновые металлы образуют комплексы при повышенной температуре в течение длительного времени.

В третьей главе приведены результаты исследований, посвященные изучению сорбционного концентрирования платиновых металлов, Au(III), Ag(I) и Re(VII) силикагелем, химически модифицированным дитиокарбаматными (ДТКС), тиодиазолтиольными (ТДТС) меркаптофенилпропилмочевинными (МФС) и аминокбензтиазолпропильными (АБТС) группами. Установлено, что кинетически лабильные в реакциях замещения лигандов Os(VIII) в виде OsO₄, хлорокомплексы Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV) количественно извлекаются сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС в широком диапазоне кислотности (1-3 М HCl) при температуре 25°C, с малыми временами установления сорбционного равновесия, в то время как кинетически инертные комплексы Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV) и Re(VII) в виде ReO₄⁻ не извлекаются в этих условиях на всех изученных сорбентах. Повышение температуры (95°C) не приводит к их количественному извлечению. Для извлечения данных металлов требуется повышение температуры (95°C) и присутствие лабилизирующего агента SnCl₂. Установленные закономерности позволили разработать условия для извлечения металлов платиновой группы,

серебра и золота, их отделения от цветных и ряда других металлов, а также отделения кинетически лабильных в реакциях замещения лигандов хлорокомплексов платиновых металлов от кинетически инертных.

Несомненным достижением работы является установленная автором возможность количественной десорбции практически всех изученных металлов раствором тиомочевины при 95°C, что расширяет возможности их определения.

В четвертой главе приведены данные по исследованию спектроскопических характеристик комплексов благородных металлов и рения на поверхности изученных сорбентов. На основании спектров ЭПР показано, что сорбция Os(VIII), Ru(IV) и Re(VII) (в присутствии SnCl₂) сопровождается процессом восстановления данных элементов до более низких степеней окисления. Образование в процессе сорбции Au(III) и Pt(IV) комплексов, в состав которых входят Pt(II) и Au(I) доказано методом низкотемпературной люминесценции. Исключением является сорбент АБТС, образование люминесцирующих комплексов на котором не происходит.

В ряде случаев сорбция изученных элементов сопровождается появлением окраски сорбентов, что позволило использовать спектроскопию диффузного отражения (СДО) как для изучения процесса комплексообразования, так разработки в дальнейшем методов их определения. Особо тщательное исследование проведено для Os(VIII) и Ru(IV). Установлено, что спектральные характеристики комплексов для рутения при сорбции в отсутствие SnCl₂ зависят от природы сорбента, и концентрации соляной кислоты. В этом случае в состав комплексов входит Ru(III). В присутствии SnCl₂ на поверхности сорбента образуется разнолигандный комплекс Ru(II) с серосодержащими группами и оловохлоридным лигандом. Довольно сложная картина наблюдается для Os(VIII), поскольку при его сорбции на поверхности сорбентов образуются комплексы как Os(III) так и Os(V), который со временем переходит в Os(III). Установлено, что спектральные характеристики этих соединений зависят от многих факторов: природы и концентрации минеральной кислоты, природы сорбента, концентрации элемента, времени. Количественное извлечение Re(VII) наблюдается только в присутствии SnCl₂ на всех сорбентах и сопровождается появлением коричнево-желтой окраски. На основании данных ЭПР автором сделано заключение о нахождении рения в поверхностных комплексах с серосодержащими группами и оловохлоридными лигандами в степени окисления +2.

Спектры диффузного отражения комплексов Au(I), Pt(II), Pd(II), Ir(III) и Rh(III) на поверхности сорбентов представляют собой ниспадающие кривые, расположенные на границе ультрафиолетовой и видимой областей, комплексы Ag(I) вообще не имеют окраски, поэтому определение этих элементов на поверхности сорбентов методом СДО практически невозможно. Диссертантом применен оригинальный прием для получения окрашенных соединений на

поверхности для Pt(II), Pd(II), Ag(I) – получение разнолигандных комплексов с использованием в качестве второго лиганда тиокетона Михлера (ТКМ). При обработке ТКМ сорбента после сорбции металлов на поверхности сорбента развивается интенсивная красная окраска. В спектрах диффузного отражения присутствует максимум при 530-550 нм.

Пятая глава диссертации посвящена разработке методик определения изученных элементов, основанных на их сорбционном извлечении и последующем определении на поверхности сорбентов методами люминесценции и спектроскопии диффузного отражения. С учетом разработанных ранее условий десорбции, предложена методика определения ряда элементов с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Хотелось бы отметить огромную экспериментальную работу, проделанную диссертантом, в работе приведены 7 методик, каждая из которых применена к анализу реальных объектов. Все они подробно изложены, проведена соответствующая метрологическая обработка результатов.

Научная новизна диссертационной работы Парфеновой В.В. заключается в совокупности новых экспериментальных данных об особенностях сорбции Pt(II,IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV,VIII), Au(III), Ag(I), Re(VII) кремнезёмами, химически модифицированными дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминокбензтиазолпропильными функциональными группами.

На основании данных, полученных методами ЭПР (на примере осмия, рутения и рения) и люминесценции (на примере серебра, золота и платины) доказано, что в поверхностных комплексах с серосодержащими лигандами металлы находятся в низших степенях окисления.

Предложено использовать образование окрашенных комплексов осмия, рутения с функциональными группами сорбентов и разнолигандных комплексов палладия, золота и серебра с привитыми группами и тиокетоном Михлера для определения этих элементов в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения. Установлено влияние концентрации привитых групп сорбентов на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения металлов.

Новизна проведённых исследований подтверждена двумя патентами РФ: патент № 2615613 «Способ фотометрического определения рения(VII)», патент № 2592208 «Способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе».

Практическая значимость работы состоит в том, что в результате подробного исследования сорбции Pt(II,IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Au(III), Re(VII) из растворов хлороводородной кислоты, Ag(I) из растворов азотной

кислоты, Os(VIII) из растворов H_2SO_4 , HCl и газовой фазы определены условия их количественного извлечения с использованием изученных сорбентов.

Показана возможность использования сорбентов с серосодержащими группами для сорбционного отделения платиновых металлов, золота и серебра от цветных и ряда других металлов, а также по отделению кинетически лабильных в реакциях замещения лигандов хлорокомплексов платиновых металлов от кинетически инертных. Разработан комплекс методик определения изученных элементов: сорбционно-люминесцентного определения платины, золота и серебра, сорбционно-фотометрического определения Os(VIII), рения, рутения, серебра, палладия и платины, а также сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения серебра, золота, палладия и платины. Все методики опробованы при анализе различных промышленных объектов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на высоком уровне с использованием современных инструментальных методов: термическим анализом и ИК-спектроскопией для исследования характеристик синтезированных сорбентов, ЭПР и люминесценции для определения степени окисления металлов в поверхностных комплексах, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, спектроскопии диффузного отражения и люминесценции при исследовании спектроскопических характеристик поверхностных комплексов и определения концентрации металлов в водных растворах и на поверхности сорбентов. Правильность полученных результатов подтверждена анализом государственных стандартных образцов состава, а также методом «введено-найдено». Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений.

Обоснованность выносимых на защиту положений и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным. Разработанные методики применены для анализа различных геологических и промышленных объектов.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Парфеновой В.В. результаты имеют важное теоретическое значение как для развития одного из перспективных направлений химии поверхностно модифицированных материалов – получение и изучение свойств модифицированных силикагелей и особенностей реакций на их поверхности, так и в области химии благородных металлов. Результаты

исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся исследованиями и разработками в области сорбционного концентрирования элементов.

Комплекс методик, разработанных автором, следует рекомендовать для внедрения в повседневную практику аналитических лабораторий предприятий, занимающихся добычей и переработкой материалов, содержащих благородные металлы и рений.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 7 тезисах докладов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично и последовательно изложена, аккуратно оформлена.

По материалу диссертации следует сделать следующие замечания:

1. Сделанный в работе вывод о том, что на всех изученных сорбентах в 1- 4М HCl отсутствует сорбция цветных металлов (стр.109) не согласуется с данными, представленными на рис. 45. На всех сорбентах, кроме АБТС в этих условиях наблюдается 80%-ное извлечение Cu(II). Как же в этих условиях можно отделить платиновые металлы от меди?
2. Желательно более подробного описания того, каким образом была установлена концентрация привитых серосодержащих групп – одной из основных характеристик новых синтезированных сорбентов.
3. На основании построения изотерм сорбции определены емкости сорбентов по отношению к изученным элементам (табл.3 автореферата 6 и 7 диссертации). Однако, на основании этих данных, сделать однозначный вывод о составах образующихся комплексов (стр 144. диссертации), на мой взгляд, затруднительно. Состав комплексов может меняться в зависимости от соотношений концентраций металла и лиганда и на начальном участке изотермы (низкие концентрации металла) может быть другим по сравнению с его составом на горизонтальном участке. Хотя сделанный автором вывод об образовании координационно-ненасыщенных комплексов, соответствует общепринятому представлению о том, что на поверхности химически модифицированных кремнеземов вследствие низкой концентрации функциональных привитых групп, как правило, образуются именно координационно-ненасыщенные комплексы, в основном с соотношением компонентов 1:1.
4. При изучении разнолигандного комплексообразования с участием тиокетона Михлера (ТКМ) хотелось бы получить больше информации о том, как

устанавливалась оптимальная концентрация ТКМ, о сорбции самого реагента и его спектра диффузного отражения на сорбентах, поскольку эти сведения важны для оптимизации условий определения. Есть ли литературные данные, посвященные этому процессу в водных растворах, и как они соотносятся с полученными данными в работе?

5. На стр. 79 в работе указывается, что «представляет интерес сравнение сорбционных свойств по отношению к благородным металлам сорбентов с функциональными группами, содержащими в своем составе донорные атомы серы различной природы». Это действительно так. Хотелось бы в тексте работы видеть, может быть как предположение, объяснений различной сорбционной способности полученных сорбентов.
6. Во втором выводе допущена неточность: «при комнатной температуре с использованием сорбентов с серосодержащими группами достигается отделение кинетически лабильных хлорокомплексов платиновых металлов, Au(III) и Ag(I) от кинетически инертных хлорокомплексов платиновых металлов Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), и Re(VII) в виде ReO_4^- в 1-4 М HCl...». Однако в диссертации приведены данные, что Ag(I) количественно извлекается только на одном сорбенте ТДТС (табл.13, табл.2 автореферата).
7. Изучение сорбции серебра, по моему мнению, из растворов соляной кислоты проводить было нецелесообразно, ввиду неопределенности формы существования серебра в этих условиях. Как было установлено в самой работе, серебро не извлекалось на изученных сорбентах (кроме ТДТС) при 25°C из растворов HCl, в то время как из азотнокислых растворов серебро извлекается на всех сорбентах.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены. В работе представлен большой объем экспериментальных данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Диссертационная работа Парфеновой В.В. представляет законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, проработку научной новизны и практической значимости, в которой на основании выполненных автором исследований решены задачи сорбционного концентрирования благородных металлов и рения с использованием силикагелей, химически модифицированных серосодержащими группами и последующего их определения различными спектроскопическими методами.

По объему, актуальности, уровню полученных результатов, представленная диссертационная работа «Концентрирование и сорбционно-спектроскопическое определение благородных металлов и рения с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Парфенова Виктория Валерьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Ведущий научный сотрудник
кафедры аналитической химии
Химического факультета ФГБОУ ВО
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
доктор химических наук, доцент
Тихомирова Татьяна Ивановна

Тихомирова Т.И.

Почтовый адрес:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический
факультет, кафедра аналитической
химии

Телефон:

+7 (495) 939-55-18

e-mail:

tikhomirova-tatyana@yandex.ru

29.05.2018 г

Подпись Тихомировой Т.И. заверяю.
и.о. декана химического факультета
ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»,
чл.-корр. РАН, профессор
Калмыков Степан Николаевич

Калмыков С.Н.