

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Института химии
и химической технологии СО РАН

Н.В.Чесноков

"23" мая 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу *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

Диссертационная работа В.В.Парфеновой посвящена вопросам определения низких концентраций платиновых металлов золота, серебра и рения в техногенных и природных объектах. Для снижения пределов обнаружения используется предварительное сорбционное концентрирование элементов на химически модифицированных кремнеземах. Автором подробно исследована сорбция благородных металлов и рения на кремнеземе, модифицированном γ -(триэтоксисилил)пропилизотиоцианатом, на аминной группе которого химически закреплены реагенты с различными серосодержащими функциональными группами. Была поставлена также интересная задача изучения влияния донорных атомов серы различной природы на сорбционные свойства полученных материалов по отношению к благородным металлам.

Основной целью работы является исследование закономерностей сорбционного концентрирования платиновых металлов, золота, серебра и рения, и разработка на этой основе комбинированных методик их спектроскопического определения. Автором подробно исследованы процессы сорбции и десорбции данных металлов на химически модифицированных кремнеземах в статическом и динамическом

режимах. Определены спектроскопические характеристики поверхностных комплексов с серосодержащими функциональными группами сорбентов. Парфеновой В.В. сделана попытка привлечь для объяснения выявленных закономерностей дополнительные физико-химические методы исследования: ЭПР-спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию, что в некоторых случаях дает положительный результат.

Актуальность работы определяется возможностью количественного определения низких концентраций таких непростых для анализа объектов как платиновые металлы (например, анализ осмия из газовой фазы). А также возможностью снижения пределов обнаружения инструментальных методов анализа. В этой связи тема, выбранная автором диссертации, является перспективной и представляет, как научный, так и практический интерес.

Диссертация изложена на 213 стр. машинописного текста, содержит 88 рисунков и 38 таблиц, и состоит из Введения (5 стр.), обзора литературы на 61 стр., и 4 глав, посвященных изложению экспериментальных результатов на 128 стр., восьми основных выводов и списка использованных литературных источников (176 наименований).

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы и определены задачи, которые необходимо решить для ее достижения. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и приведены положения, выносимые на защиту. К сожалению, защищаемые положения (по крайней мере в двух из трех случаев) сформулированы таким образом, что никоим образом не могут быть защищены. Вынесение на защиту «результатов исследований» беспредметно в силу их объективности, результаты или есть (и обсуждать их наличие некорректно), или их нет и тогда их обсуждение не имеет смысла. Защищают субъективные вещи: выявленные и предложенные автором закономерности, характеристики, зависимости, способы и методики (и далее согласно требованиям ВАК).

В **Литературном обзоре** проведен анализ методов определения благородных металлов и рения в растворах с малыми концентрациями элементов. На примере существующих методов рассмотрено взаимодействие платиноидов, золота, серебра и

рения с различными реагентами, влияние функциональных групп лигандов на устойчивость, избирательность комплексных соединений. Рассмотрены сорбенты различных типов и комбинированные методы определения с использованием предварительного концентрирования. На основе критического анализа литературных данных выбраны в качестве объектов исследования серосодержащие реагенты, привитые на модифицированной поверхности кремнезема. К сожалению, в обширном заключении по литобзору не сформулирована четко задача исследования, а повторяются кратко, реферативно ранее подробно изложенные положения.

Вторая глава посвящена описанию исходных веществ и методики экспериментов: приборной базе, использованным реагентам, способам модификации поверхности кремнезема для закрепления реагентов с донорными атомами серы в функциональных группах. Не совсем понятно для чего в эту же главу включены результаты термогравиметрических и ИК-спектроскопических исследований модифицированных кремнеземов. Никаких выводов о природе и структуре исследованных материалов не делается, хотя результаты интересные и некоторые заключения о устойчивости модификатора и реагентов можно было сделать.

Третья глава посвящена вопросам сорбционного концентрирования благородных металлов и рения на силикагеле, химически модифицированном дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминокбензтиазолпропильными группами. Определены условия их количественного извлечения, сепарации платиновых металлов, связанных с кинетически лабильными хлоркомплексами. К сожалению разница в поведении сорбентов с различными закрепленными функциональными группами серы не обсуждается и поставленная во введении к третьей главе задача не получила логического развития. К тому же только два из выбранных для исследования сорбентов монодентантны, в остальных случаях выделить влияние серы тиольной, тионовой или гетероциклической не представляется возможным.

В **четвертой главе** исследованы спектральные (ЭПР, СДО, люминесценция) характеристики поверхностных комплексов. Полученные результаты использованы далее для разработки комбинированных методик определения. На основе анализа

ЭПР спектров сделаны обоснованные предположения о формах нахождения осмия, рутения и рения на поверхности сорбента в основном в низкоспиновом состоянии и их преобразовании при хранении на воздухе.

Пятая глава посвящена вопросам разработки, метрологической аттестации и методик сорбционно-спектроскопического и с инструментальным окончанием после десорбции определения благородных металлов и рения и использованием ранее исследованных сорбентов. А также проверке их работоспособности при анализе природных и техногенных материалов.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1) В заключении по литобзору (с.60-62) практически повторяются ранее изложенные положения. Отсутствует четко сформулированная задача исследования, которая более ясно выражена во введении к главе 3 (с.79).

2) Непонятно для чего исследована термическая устойчивость сорбентов (раздел 2.4, с.72-75), почему этот раздел помещен в главу 2 «Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента» (собственно термический анализ описан ранее с.66). Описание невнятно, отсутствует привязка потери массы образца и термических пиков к отщеплению функциональных групп. В подрисуночных подписях к рис.15-18 отсутствует указание на результаты анализа газовой фазы. Выделение спирта при отщеплении терминальных этанольных групп модификатора указано только для МФС и АБТС. А ДТСК и ТДТС при сходном строении спирт не выделяют? Почему?

3) Не объяснено почему в случае ДТКС отсутствует извлечение Ag(I) (рис.21, с.80), а у ТДТС (рис.22, с.81) – извлечение существенно (0 и 80% серебра, соответственно, при близкой структуре реагентов). Это та самая разница в поведении сорбентов, которую автор хотел исследовать.

4) Некорректно употребляется термин «время дистилляции» (с.98-99). Можно говорить о времени «полной» или «100%-ной дистилляции» (разве при меньших временах дистилляции не происходит?).

5) Подрисуночная подпись к рис.43 (с.98) вызывает изумление: «зависимость времени дистилляции... от степени окисления осмия... и скорости

газового потока...», а время указано по оси абсцисс, по другой оси вообще извлечение в %. И какова зависимость от скорости газового потока? Там все вперемешку. В подписи не указано чем отличаются условия для кривых 1 и 3? Условия одинаковые – кривые разные?

6) Вывод короткого раздела 3.7 «Сорбция цветных металлов...» (с.109) о возможности отделения цветных металлов от благородных по меньшей мере избыточно оптимистичен. Согласно рис.45 (с.110) отделение меди возможно только для АБТС (сера в гетероцикле). С железом и никелем тоже некоторые проблемы для 1М HCl.

7) При описании спектров диффузного отражения допущен ряд неточностей, в частности, ссылка на спектральный максимум при 720 нм (с.121) некорректна, поскольку СДО (рис.51, 122) ограничиваются 680 нм, а максимумы СДО часто слабо выражены (рис.50-65), выбор длины волны для определения интенсивности окрашивания производится на пологом плече непонятно почему.

8) Почему при увеличении количества привитых групп с 0,16 до 0,2 ммоль/г диапазон определяемых концентраций осмия сокращается в 4 раза (табл.35, с.182)?

9) Касательно защищаемых положений: нельзя защитить «результаты исследований». Результаты – это вещь объективная: или – есть, или – нет. Защищаются закономерности, характеристики, методики и далее по списку ВАК.

Сделанные замечания, однако, не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы и не снижают оценки выполненной экспериментальной работы. Достоверность и корректность представленных результатов не вызывает сомнений. Сделанные выводы обоснованы. Автореферат вполне отражает содержание диссертационной работы. Результаты достаточно полно опубликованы в реферируемых изданиях, прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Новизна предлагаемых решений защищена двумя патентами РФ. В.В.Парфеновой представлено законченное целостное научное исследование, оформленное надлежащим образом.

Диссертантом решена важная научно-техническая задача исследования физико-

химических закономерностей сорбции благородных металлов и рения на модифицированных серосодержащими органическими реагентами поверхности силикагеля и разработки на основе этих сорбентов высокочувствительных и селективных методик анализа, имеющая существенное значение для определения микроколичеств элементов в природных и техногенных объектах.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях широкого круга производственно-технических и научно-исследовательских организаций. А именно: АО "Норильский никель", ЗАО "Золотодобывающая компания "Полюс"", АО "Уралэлектромедь", Институты "Иргиредмет" (Иркутск), "Гиредмет", ГНЦ РФ "Гинцветмет", АО "Гипроникель" и т.п. Предложенные тест-системы могут быть интересны для полевых исследований и экспресс-контроля экологических показателей природоохранными организациями. Например, подразделениями Роспотребнадзора и пр.

По формальным признакам, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, установленным п.9 Положения, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Парфенова Виктория Валерьевна заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Диссертационная работа Парфеновой Виктории Валерьевны *«Концентрирование и сорбционно-спектроскопическое определение благородных металлов и рения с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами»* обсуждена на научном семинаре «Физическая химия, методы исследования и анализа» Института химии и химической технологии СО РАН. Протокол №4 от 15 мая 2018 г.

Зав.лабораторией рентгеновских
и спектральных методов анализа
ИХХТ СО РАН, к.т.н.

А.М.Жижаев

660036, г.Красноярск,
Академгородок 50, строение 24,
ИХХТ СО РАН,

Тел.: +7(391)205-19-34

E-mail: zhyzhaev@icct.ru

Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук» Институт химии и химической
технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ФИЦ
КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН)