

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по образовательной
деятельности
ФГАОУ ВО «Сибирский
федеральный университет»

Ступина Алёна Александровна

5 марта 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

Диссертация «Концентрирование и сорбционно-спектроскопическое определение благородных металлов и рения с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами» выполнена на кафедре органической и аналитической химии Сибирского федерального университета.

В период подготовки диссертации соискатель Парфенова Виктория Валерьевна с 01.10.2011 г. обучалась в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» и работала в должности инженера-лаборанта центральной заводской лаборатории ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова».

В 2002 г. окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Красноярский государственный университет» по специальности «Неорганическая химия».

Справка об обучении в аспирантуре и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2016 г. федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Сибирский федеральный университет».

Научный руководитель – Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», научно-исследовательская часть, старший научный сотрудник.

Были заданы вопросы:

1. Почему для извлечения благородных металлов и рения были выбраны данные сорбенты? Можно ли их сравнить между собой по сорбционным характеристикам?

2. Каким образом проводилось извлечение благородных металлов: в группе или индивидуально?
3. Может ли на поверхности сорбентов присутствовать золото в степени окисления +3?
4. Почему на интенсивность окраски поверхностных комплексов влияет количество привитых групп сорбентов?
5. Что Вы понимаете под координационно-ненасыщенными соединениями?
6. Каков механизм извлечения кинетически инертных хлорокомплексов благородных металлов в присутствии хлорида олова(II)?
7. При тест-определении можно ли определять металлы в сложных смесях?
8. Используются ли привитые функциональные группы в качестве реагентов для определения металлов в растворах?
9. При изучении закономерностей сорбционного концентрирования всегда ли было достигнуто истинное равновесие?
10. Всегда ли может быть достигнута 100 %-ная десорбция? Могут ли металлы в условиях сорбции восстанавливаться на поверхности до простого вещества?

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка выполненной работы

Представленная работа выполнена на высоком уровне с применением современного научного оборудования. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на достаточно большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Автор диссертации является вполне сложившимся научным сотрудником, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Парфеновой В.В. работы не вызывают сомнения.

Личный вклад соискателя

Автор самостоятельно осуществлял поиск литературных источников, проводил все эксперименты, связанные с исследованием сорбционных и аналитических характеристик сорбентов, механизма извлечения ионов металлов сорбентами и разработкой методик определения ионов металлов, обрабатывал результаты и активно участвовал в написании и подготовке к публикации научных статей и тезисов докладов. Интерпретация полученных результатов проводилась вместе с научным руководителем и соавторами. Соавторы не возражают против использования соискателем совместных работ.

Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно высоком уровне с использованием современных физико-химических методов. Примененные приборы, реактивы, а также методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Для оценки правильности полученных результатов использованы традиционные способы: проведение исследования на стандартных образцах, использование метода «введено-найдено», сопоставление с данными, полученными независимыми методами анализа.

Актуальность исследования

Для определения низких содержаний платиновых металлов, золота, серебра и рения в техногенных и природных объектах чувствительности современных методов анализа зачастую бывает недостаточно. Для повышения чувствительности инструментальных методов анализа и устранения влияния матричных компонентов используют концентрирование элементов перед их последующим определением. Среди методов концентрирования элементов сорбционный является наиболее простым и легко реализуемым методом, не требует применения сложного оборудования и позволяет осуществить концентрирование элементов из больших объёмов растворов на относительно небольшой навеске сорбента.

Селективность сорбентов по отношению к выделяемым элементам, в первую очередь, определяется природой функциональных групп. 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 этой связи для сорбционного концентрирования благородных металлов, их разделения и отделения от цветных металлов наибольший интерес представляют кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами. Матрица данных сорбентов характеризуется высокой механической прочностью, относительно высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием набухания и собственной окраски. Поверхностное расположение функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов.

Научная новизна

Впервые систематически исследованы закономерности сорбционного выделения Pt(II,IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV,VIII), Au(III), Ag(I), Re(VII) кремнеземами, химически модифицированными дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминокбензтиазолпропильными функциональными группами, в зависимости от кислотности среды, времени контакта фаз, температуры, степени окисления и концентрации иона металла, наличия лабилизирующего агента.

Определены условия концентрирования Os(VIII) из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным серосодержащими группами, после его отгонки из растворов серной и хлороводородной кислот.

Методами ЭПР на примере осмия, рутения и рения, и люминесценции на примере серебра, золота и платины, показано, что в поверхностных комплексах с серосодержащими лигандами металлы находятся в низших степенях окисления.

Предложено использование окрашенных комплексов осмия, рутения с функциональными группами сорбентов и разнолигандных комплексов палладия, золота и серебра с привитыми группами и тиокетоном Михлера при разработке методик их фотометрического определения в фазе сорбентов.

Показано влияние поверхностной концентрации привитых групп на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения металлов.

Новизна проведенных 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

Определены условия количественного извлечения 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 с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными, аминокбензтиазолпропильными группами.

Предложен ряд практических рекомендаций по использованию 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.

Разработаны методики сорбционно-люминесцентного определения платины, золота и серебра с использованием сорбента с меркаптофенилпропилмочевинными группами, сорбционно-фотометрического определения осмия(VIII) в растворах серной и

хлороводородной кислот и газовой фазе, рения и рутения в виде комплексов с привитыми серосодержащими группами, серебра, палладия и платины в виде их разнолигандных комплексов с привитыми серосодержащими группами и тиокетоном Михлера, сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения серебра, золота, палладия и платины.

Разработанные сорбционно-спектроскопические методики опробованы при определении платиновых металлов, серебра, золота и рения в государственных стандартных образцах состава штейна рудно-термической плавки ШТ-1 (ГСО 2432-83), состава руды сульфидной медно-никелевой ВТ-1 (ГСО 929-86), состава руды золото-кварцевой РЗК-4 (ГСО 4178-87), стандартного образца предприятия ПАО "Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова" состава шлака отвального СОП 44-15, стандартных образцов предприятия ЗАО "Золотодобывающая компания "Полюс" состава руды золотосодержащей СОП ЗСР-1-99 и состава концентрата золотосодержащего СОП ЗСК-1-99, образцах геологических материалов, техногенных водах аффинажного производства, электронных ломах и алюмоплатинорениевых катализаторах.

Ценность научных работ соискателя

Полученные в диссертационной работе результаты имеют теоретическое и практическое значение в области исследования свойств сорбционных материалов на основе силикагелей для концентрирования ионов благородных металлов и рения из природных и техногенных растворов с целью их последующего определения.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях предприятий. Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений.

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 12 работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 1 – в зарубежном рецензируемом издании, 2 патента Российской Федерации, 7 публикаций в материалах международных и всероссийских конференций.

1. Лосев, В.Н. Концентрирование и определение осмия(VIII) с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами / В.Н. Лосев, **В.В. Парфенова**, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 7. – С. 686-692.

2. Losev, V.N. Silica gel with dithiocarbamate groups and its application as an adsorbent for preconcentration and determination of gold, palladium, and platinum in geological and herbal samples / V.N. Losev, **V.V. Parfenova**, E.V. Elsufev // Journal Research Analytica. – 2017. – V.3, № 4. – P. 122-127.

3. Лосев, В.Н. Применение силикагеля, химически модифицированного

серосодержащими группами, для разделения и определения платины и рения в катализаторах на основе оксида алюминия / В.Н. Лосев, **В.В. Парфенова**, Е.В. Елсуфьев, О.В. Буйко, С.Л. Дидух, О.В. Белоусов, Н.Г. Максимов // Журнал аналитической химии. – 2018. – № 4 в печати.

4. Способ фотометрического определения рения(VII): пат. 2615613 Рос. Федерация: МПК G 01 N 21/78/ Лосев В.Н., **Парфенова В.В.**, Елсуфьев Е.В.; заявитель и патентообладатель Сибирский федеральный ун-т. - 2015155202; заявл. 22.12.2015; опубл. 05.04.2017, Бюл. №10.

5. Способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе: пат. 2592208 Рос. Федерация: МПК G 01 N 31/22/ Лосев В.Н., **Парфенова В.В.**, Елсуфьев Е.В.; заявитель и патентообладатель Сибирский Федеральный ун-т. - 2015129198/15; заявл. 16.07.2015; опубл. 20.07.2016, Бюл. №20.

6. Парфенова, В.В. Сорбционное извлечение осмия(VIII) из сернокислых сред кремнеземами, химически модифицированными дитиокарбаматными и тиодиазолтиольными группами / **В.В. Парфенова**, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы IX научной конференции. – Красноярск, 2012 г. – С. 171.

7. Лосев, В.Н. Закономерности сорбционного концентрирования платиновых металлов кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, О.В. Буйко, **В.В. Парфенова**, А.К. Трофимчук // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник докладов. – Красноярск, 2013. – С. 100.

8. Парфенова, В.В. Сорбционно-фотометрическое определение осмия(VIII) в растворах серной и хлористоводородной кислот с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами / **В.В. Парфенова**, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник докладов. – Красноярск, 2013. – С. 108.

9. Парфенова В.В. Сорбция хлорокомплексов рутения(IV) кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами / **В.В. Парфенова**, Е.В. Елсуфьев // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник докладов. – Красноярск, 2013. – С. 213.

10. Лосев, В.Н. Сорбция рения(VII) из растворов хлористоводородной кислоты с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами / **В.В. Парфенова**, Е.В. Елсуфьев // "Химия и химическая технология в XXI веке": материалы XV Международной научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. – Томск, 2014. – Т.1. – С. 216-218.

11. Парфенова, В.В. Использование кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, для определения платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия / **В.В. Парфенова**, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // IV Всероссийская научно-практическая

конференция "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды": сборник докладов. – Чебоксары, 2014. – С. 47-48.

12. Парфенова В.В. Сорбционно-фотометрическое определение Pd(II), Ag(I) и Os(VIII) с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаматными группами / В.В. Парфенова, О.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // VII Международный симпозиум "Химия и химическое образование": сборник докладов. – Владивосток, 2017. – С. 88-89.

Диссертация «Концентрирование и сорбционно-спектроскопическое определение благородных металлов и рения с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами» Парфеновой Виктории Валерьевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры органической и аналитической химии.

Присутствовало на заседании 10 чел. Результаты голосования: «за» - 10 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 6 от 21 февраля 2018 г.

Председатель научного семинара
доктор хим. наук, профессор,
профессор кафедры органической
и аналитической химии

Качин Сергей Васильевич