

ОТЗЫВ официального оппонента
на (о) диссертацию(и) на соискание ученой степени
кандидата химических наук Максимовой Юлии Александровны
на тему: «Групповое извлечение благородных металлов с применением
новых азотсодержащих сорбентов и последующий анализ концентратов
методами РФА-ПВО и МС-ИСП»
по специальности 1.4.2 Аналитическая химия

Работа Максимовой Ю.А. посвящена проблеме определения низких содержаний благородных металлов (БМ) в горных породах. Изучение их распределения в геологических объектах является важной частью геохимических исследований, поэтому разработка методик достоверного определения благородных металлов является актуальной задачей.

Для решения этой проблемы автор предлагает использовать сорбционное концентрирование в сочетании с современными и чувствительными методами определения. Задачи исследования сформулированы логично и грамотно. Особенно следует отметить, что в задачи автора входит групповое извлечение благородных металлов, что делает исследование особенно трудоемким.

Работа имеет следующую структуру: список использованных сокращений, введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение (представлены в двух главах), заключение, выводы, список использованной литературы. Работа изложена на 200 страницах, включая 58 рисунков и 52 таблицы. В списке литературы 254 наименования.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследования, поставлены задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы, степень апробации работы и публикации по теме исследования, структура и объем работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором подробно рассмотрены и систематизированы различные аспекты определения благородных металлов в геологических объектах.

Вторая глава содержит описание сорбентов, реактивов, стандартных образцов, основного и вспомогательного оборудования, процедур пробоподготовки, методик проведения экспериментов, расчетных формул.

Результаты и их обсуждение представлены в главах 3 и 4.

Глава 3 посвящена изучению особенностей и закономерностей взаимодействия хлорокомплексов БМ с пиридиниевыми сорбентами и реагентами-моделями, подбору условий обратимой сорбции и проверке способа определения БМ в жидких сорбционных концентратах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Изучено влияние различных факторов на эффективность группового извлечения БМ в динамическом режиме: скорости прокачивания раствора через колонку, концентрации соляной кислоты в растворе для сорбции, температуры, ультразвукового воздействия, степени и длины сшивки сорбента. Для количественной сорбции хлорокомплексов БМ в динамическом режиме предложен новый сорбент ПВБХ-ВП с одной пиридиниевой группой в повторяющемся звене. Показана принципиальная пригодность этого сорбента для извлечения осмия из солянокислых растворов. Определены оптимальные условия групповой количественной сорбции аналитов: 0,1–1М HCl, колонка 150 мм³, скорость прокачивания 2 мл/мин, комнатная температура.

Большое внимание уделено изучению механизма сорбции БМ на пиридиниевых сорбентах. На основании ряда экспериментальных данных (кинетических зависимостей и влияния диапазона концентраций соляной кислоты на эффективность сорбции; спектрофотометрических, ЯМР, ЭПР и ИК-исследований взаимодействия хлорокомплексов БМ с основными сорбционными центрами) показано, что для всех БМ наблюдается смешанный механизм удерживания хлорокомплекса аналита в фазе

поливинилпиридиниевого сорбента с разной долей вклада электростатических и химических взаимодействий и диффузии для разных сорбатов.

Определены условия количественной десорбции всей группы БМ: динамический режим, комнатная температура, скорость прокачивания 1 мл/мин, 10 мл (0,4-0,5) М Тм : (0,6-0,5) М Тц : (0,8-1)М НСІ. Показан потенциал этой процедуры для извлечения комплексов Os. Установлено, что сорбент выдерживает не менее 30 последовательных циклов сорбции-десорбции без снижения степени эффективности извлечения аналитов.

Глава 4 посвящена разработке способа определения БМ в твердом сорбционном концентрате методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА-ПВО). Определение БМ включает в себя сорбцию хлорокомплексов аналитов из разбавленного раствора разложения образца породы, приготовление суспензии сорбента и определение аналитов непосредственно в высушенной суспензии на одной подложке. Оценено соответствие слоя сорбента критерию тонкого слоя, проведена проверка воспроизводимости нанесения слоя сорбента. Предложены способы обработки спектров, направленные на учёт наложений линий БМ и сглаживание шумов, и расчёта концентраций. Предложенный способ обеспечивает получение корректных результатов (относительная погрешность меньше 15%) количественного определения БМ в фазе сорбента.

В разделах **заключение** и **выводы** суммированы результаты проведенных исследований.

Автору удалось достичь количественного обратимого извлечения всей группы БМ и подтвердить эти результаты (кроме Os) анализом стандартных образцов состава комбинированным методом сорбционного концентрирования – МС-ИСП определения на уровне 10^{-7} масс. %.

Далее автором был предложен альтернативный подход – определение всей группы БМ в сорбционном концентрате методом РФА-ПВО. Показано,

что этот подход может быть применен для определения БМ (кроме Os) на уровне 10^{-5} масс.%.

Поставленные задачи исследования выполнены в полном объеме. Выводы и рекомендации, сделанные на основе полученных данных, полностью обоснованы. Полученные автором результаты исследования, их достоверность, новизна, научная и практическая значимость не вызывают сомнений.

В качестве замечаний необходимо отметить следующее:

1. Автор отмечает потенциальную пригодность сорбента для извлечения Os, и не подтверждает это анализом стандартных образцов состава. Для количественного перевода Os в раствор требуется другая пробоподготовка, а соответственно могут измениться и условия извлечения. Применение на практике данного сорбента для извлечения Os вызывает сомнения.
2. Автор не приводит данных об условиях получения и доступности выбранного сорбента для использования в других лабораториях.
3. На основании чего для расчета предела определения был выбран критерий 7σ ?
4. В таблице 36 указан предел определения Au методом МС-ИСП после сорбционного концентрирования - 14,3 нг/г. А найденное значение в образце GPt-5 составляет 14 ± 4 нг/г. Не корректно приводить значение концентрации ниже предела количественного определения.
5. В работе предложены два способа определения БМ в горных породах с различающимися на два порядка пределами определения. Автор не поясняет, определяется ли выбор способа определения БМ в горных породах только уровнем содержаний или существуют другие критерии. Какой способ определения будет предпочтителен для пород с содержанием БМ на уровне 10^{-5} масс.%?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям,

установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2 Аналитическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным Положением о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Максимова Юлия Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,
Старший научный сотрудник
Лаборатории геохимии наночастиц
ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

Федюнина Наталья Николаевна

11.04.2024

Контактные данные:

тел.: [REDACTED]

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19,
ГЕОХИ РАН, Лаборатория геохимии наночастиц
Тел.: [REDACTED]

Подпись сотрудника
ГЕОХИ РАН Н.Н. Федюниной удостоверяю: