

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 разработке и изучению сорбционных свойств нового поколения сорбентов для группового концентрирования благородных металлов. Основной акцент в работе сделан на изучение сорбции благородных металлов, совершенствованию условий концентрирования и определения благородных металлов.

Актуальность данной работы связана с тем, что реальные сорбционные системы для группового концентрирования, благородных металлов в виде хлоридных комплексов отличаются сложностью и многообразием различных химических процессов, а многие анионообменники недостаточно эффективны. Поэтому **основная цель работы** заключалась в изучении свойств новых поливинилпиридиновых сорбентов с высокой степенью сшивки для концентрирования хлоридных комплексов благородных металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au) из солянокислых растворов с целью их последующего определения современными инструментальными методами (МС-ИСП, РФА-ПВО). Следует отметить необычайную сложность поставленных в работе задач, поскольку свойства выбранных сорбентов недостаточно хорошо изучены (например, отсутствуют данные по пористости и площади поверхности), что заметно ограничивает интерпретацию полученных результатов.

Научная новизна работы состоит не только в характеристике и изучении свойств нового класса сорбентов, представляющих собой

сверхсшитые поливинилпиридиниевые анионообменники, но и в определении важных характеристик адсорбции и десорбции для таких макросетчатых полимеров, как механизм взаимодействия хлорокомплексов благородных металлов с функциональными группами, коэффициенты распределения этих комплексов, кинетические кривые сорбции, использование многокомпонентных элюентов нового поколения на основе тиомочевины и тиоцианата. Автором обнаружен интересный синергетический эффект при десорбции благородных металлов смешанными растворами указанных реагентов.

Практическая значимость работы представлена совокупностью данных, показывающих возможность группового концентрирования хлоридных комплексов благородных металлов, и методик их группового определения, как в фазе сорбента методом РФА-ПВО, так и в десорбатах методом МС-ИСП. Особенную ценность работе придают хорошие результаты анализа нескольких стандартных образцов, подтверждающие правильность разработанных способов определения.

Степень достоверность полученных результатов и степень обоснованности сделанных автором выводов и рекомендаций не подлежит сомнению. Работу Максимовой Юлии Александровны отличает высокий и современный экспериментальный уровень. Следует отметить использование современных инструментальных методов исследования, включая ЯМР, ЭПР и ИК-спектроскопию, для характеристики как сорбентов, так и химического состояния сорбированных металлов в фазе сорбента, а также применение эффективных методов обработки результатов, например, с целью одновременного определения металлов в фазу сорбентов методом РФА-ПВО. Несомненно, **диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.2 Аналитическая химия.**

Диссертационная работа изложена на 200 страницах текста по классической схеме, включающей введение, четырех глав текста (литературный обзор, экспериментальная часть и две главы с результатами), заключения и списка литературы. Следует отметить литературный обзор, который изложен на 80 страницах текста и содержит 177 ссылок (всего процитировано 254 работы). Следует отметить, что диссертант, в целом, справился с анализом огромного объема имеющихся литературных данных по химии платиновых металлов в растворах и сорбционных методов выделения благородных металлов. Не смотря на то, что в работе всего две главы с обсуждением результатов, но они содержат большой объем фактически полученных данных, представленных на 40 рисунках и в 34 таблицах. Работа хорошо и логично написана, практически не содержит опечаток.

Диссертационная работа Ю.А. Максимовой прошла **хорошую апробацию** в виде многочисленных (13) докладов, сделанных на различных международных и всероссийских конференциях по теме диссертации. По теме работы опубликовано четыре научных статьи в международных рецензируемых журналах. Большой **личный вклад автора** в опубликованных работах не вызывает сомнений.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Изученные в работе сорбенты характеризуются нетипичной сшивкой полимерных цепей. Если в случае обычных поли(стирол-дивинилбензольных) сорбентов за степень сшивки принимается процентное содержание дивинилбензола в полимеризационной смеси, то, непонятно, как определяется сшивка для изученных в работе сорбентов с ажурной структурой. Например, рис. 11 в диссертации не дает четкого представления об этом.

2. В работе отсутствуют корректные данные относительно размера частиц сорбентов, использованных в работе. Указано, что все частицы имели размер менее 315 мкм. Однако, этого недостаточно для полного понимания кинетики адсорбции, особенно, в динамическом режиме. Обычно указывается интервал размера частиц сорбента в использованной фракции или средний размер частиц. В частности, непонятно, присутствовали в использованных фракциях сорбентов совсем мелкие частицы, которые осложняют проницаемость слоя сорбента в колонках. Исключение составляют характеристики фракции сорбента, использованной для проведения экспериментов с РФА-ПВО.

3. На стр. 30 диссертации автор при обсуждении ионного состояния золота (III) автор ограничивается следующим утверждением –“согласно литературным данным, при pH ниже 5 золото в солянокислых растворах присутствует только в виде комплекса $[\text{AuCl}_4^-]$ [50]”. Однако, это не соответствует действительности. Согласно широко известным и многочисленным работам сотрудников лаборатории комплексных соединений Института неорганической химии СО РАН (В.И. Белеванцев, Б.И. Пещевский, И.В. Миронов), изучавшим на протяжении 50 лет химию хлоридных и гидроксо- комплексов золота в водных растворах, даже в относительно концентрированных растворах соляной кислоты присутствуют гидроксо- и аква комплексы золота (III). Более того, для всех равновесий, описывающих гидролиз и гидратацию хлоридных комплексов золота (III), достоверно определены соответствующие константы. К сожалению автор не процитировал ни одной работы этой лаборатории.

4. В качестве одного из десорбентов авторы используют водные растворы тиоцианата калия. Выбор катиона этой соли авторами подробно не обсуждается (за исключением возможного эффекта на образование ионных с $[\text{IrCl}_6]^{2-}$). Например, известно, что тиоцианат аммония является гораздо более

эффективным, удобным и технологичным десорбентом благородных металлов, чем тиоцианат калия. Отчасти, это связано со способностью аммония вытеснять хлорид из координационной сферы хлоридных комплексов благородных металлов и уменьшать эффективный заряд комплексов.

5. В разделе 3.2.3. автор пытается описать влияние размера пор на сорбционные характеристики сорбентов, и делает это косвенным путем за счет изучения влияния длины сшивающего агента и степени сшивки. По мнению автора для изученных сорбентов «оценить размеры пор не представляется возможным». Это заметно ограничивает обсуждение результатов по кинетике сорбции, где диффузия в порах сорбента имеет огромное значение практически для всех использованных моделей. Вероятно, для определения эффективной пористой структуры относительно мягких сорбентов можно было бы использовать вариант инверсионной жидкостной хроматографии или построение молекулярной-массового распределения в варианте эксклюзионной хроматографии.

6. В 1970 – 1980 годах было разработано большое количество отечественных низкосшитых винилпиридиниевых анионообменников, включая монофункциональные АН-23, АН-25, АН-251, АН-27, АН-40, АН-41, АН-42, бифункциональные АН-43, АН-44, АН-45, АН-47, АН-48, АН-49, а также менее известные АМ, АМП, ВП-1АП, ВП-1П и ВП-3АП. Имеется достаточно большое количество работ по изучению механизма сорбции металлов, термо- и химической стабильности, включая ГОСТ 10899-75 по термической и химической стойкости анионитов на основе винилпиридина. Исторически, сильноосновные винилпиридиновые ионообменники (группы $-C_5H_4N^+R$) нашли применение в гидрометаллургии золота. Представлялось бы интересным увидеть сравнение характеристик новых сорбентов с

литературными данными для отечественных сорбентов или их зарубежных аналогов.

Тем не менее приведенные замечания не снижают значимости диссертационного исследования. Таким образом, соискатель Максимова Юлия Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник кафедры физической химии,

химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный

университет имени М.В. Ломоносова»

НЕСТЕРЕНКО Павел Николаевич

9 апреля 2024 г.

Контактные данные:

тел.: 7(495)9391926, e-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена

диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени

М.В.Ломоносова», химический факультет

Тел.: 7(495) 939-16-71; e-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru