

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание учёной 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**

**1. Актуальность темы исследования**

Развитие аппаратной и методической базы аналитических лабораторий (в частности, геоаналитических), направленное на получение фундаментальных данных в области наук о Земле, обусловлено необходимостью определения очень малых концентраций (в области ppb-ppm) благородных металлов (БМ) в природных образцах. Решение этой задачи важно и при контроле технологических процессов извлечения благородных металлов - Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из разнообразного сырья. Мировое потребление этих металлов постоянно возрастает. Вследствие этого представляются актуальными исследования по разработке новых вариантов предварительного сорбционного группового концентрирования хлорокомплексов БМ с использованием новых экспериментальных поливинилпиридиниевых сорбентов в образцах горных пород и методического обеспечения группового определения малых концентраций БМ (ниже  $10^{-5}$  масс.%) на основе метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) для жидкого концентрата и метода рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА-ПВО) для определения содержаний БМ в твёрдом концентрате, выполненные в диссертационной работе Максимовой Юлии Александровны.

**2. Структура и содержание работы**

Диссертация предваряется Списком использованных сокращений, состоит из Введения, 4 глав, Заключения, Выводов и Списка литературы.

Общий объём работы 200 страниц, из них 169 страниц текста, включая 58 рисунков и 52 таблицы. Библиография включает 254 наименования (25 стр.).

**Во Введении** обоснована актуальность исследования, выполненного Ю.А. Максимовой, определена цель и сформулированы задачи, которые необходимо было решить для достижения цели диссертационной работы. Автором представлена научная новизна и показана практическая значимость работы, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, обсуждена степень достоверности научных положений диссертации и соответствие паспорту научной специальности, перечислены симпозиумы, съезды и конференции, в которых приняла участие автор, охарактеризованы публикации, структура и объём диссертации.

**Первая глава** (самая большая, 67 стр.) представляет собой обзор литературы по теме диссертации, в котором подробно рассмотрены и систематизированы различные аспекты определения очень малых содержаний благородных металлов в геологических объектах. Основное внимание уделено способам разложения и перевода в раствор геологических объектов, содержащих БМ в низких концентрациях (2/3 объёма главы). После этого рассмотрены возможности и ограничения широко используемых атомно-эмиссионного метода определения БМ: атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Большое внимание уделено современному состоянию определения БМ и технической реализации рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением рентгеновского излучения (РФА-ПВО). Кратко обсуждены достоинства и недостатки инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). В заключительном разделе этой главы обсуждены задачи и основные идеи диссертационной работы. Литературный обзор подтверждает актуальность исследования и способов решения поставленных задач.

**Во второй главе** (25 стр.) дано подробное описание используемых в

работе сорбентов, реактивов, стандартных образцов, основного и вспомогательного оборудования, процедур подготовки проб, методик проведения экспериментов, расчётных формул. Следует отметить, что кроме основных применяемых методов, представленных в первой главе, при необходимости использовались возможности таких методов, как фотометрия, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

**Глава 3** (42 стр.) посвящена обсуждению результатов изучения 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 МС-ИСП. В заключительном разделе главы представлены результаты МС-ИСП группового определения БМ в жидких концентратах, полученных после сорбции аналитов из растворов разложения стандартных образцов состава горных пород и руд SARM-7, GPt-5 и GPt-6 и последующего элюирования предложенной смесью (пределы определения на уровне  $10^{-7}$  масс.%), подтвердившие правильность для разработанной методики анализа.

**Глава 4** посвящена разработке способа определения БМ в твердом сорбционном концентрате методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. В первую очередь автором показана теоретическая возможность применения РФА-ПВО для группового определения БМ. Сделана оценка критической поверхностной плотности тонкого слоя, которая составила порядка  $56 \text{ мкг/см}^2$ . Для приготовления излучателя опробован вариант использования суспензии сорбента. Предложенные способы обработки спектров, в т. ч. учёт наложения соседних линий БМ, сглаживание фона и расчёт концентраций БМ, обеспечили получение корректных результатов (относительная погрешность меньше 15%) количественного определения БМ в фазе сорбента. Рассчитанные пределы определения для Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в горных породах составили  $10^{-5}$  масс.%.

Предел определения Os составил 7,3 мкг/г<sub>сорбента</sub>. Правильность предложенного способа для метода РФА-ПВО определения БМ подтверждена способом «введено-найдено» и анализом стандартных образцов ШТ-1, SARM-7, GPt-5.

### **3. Научная новизна диссертационной работы**

Научная новизна представленной диссертационной работы определяется достижением поставленной цели: определены оптимальные условия группового количественного извлечения хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из солянокислых растворов с помощью поливинилпиридиниевого сорбента ПВБХ-ВП в динамическом режиме при комнатной температуре; предложен и апробирован на стандартных образцах способ определения благородных металлов в твердом сорбционном концентрате методом РФА-ПВО, оценены возможности и ограничения его применимости.

### **4. Практическая значимость полученных результатов**

Доказана возможность количественной групповой сорбции хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из солянокислых растворов с помощью сетчатого поливинилпиридиниевого сорбента **ПВБХ-ВП**. Разработан способ группового определения благородных металлов в твердых сорбционных концентратах методом РФА-ПВО. Показана эффективность смешанного солянокислого тиомочевинно-тиоцианатного раствора для группового количественного извлечения Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из фазы сорбента **ПВБХ-ВП** при комнатной температуре. Разработан способ обратимого динамического группового сорбционного концентрирования БМ из солянокислых растворов с последующим определением методом МС-ИСП с проточно-инжекционным вводом жидкого концентрата. Подтверждена правильность определения аналитов предложенным способом для горных пород и руд.

### **5. Достоверность научных положений, результатов исследования**

Достоверность полученных результатов на каждом этапе работ обеспечивалась применением способа «введено-найдено», анализом независимого набора стандартных образцов состава, применением современного аналитического оборудования.

### **6. Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.2 –

Аналитическая химия по областям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия и др.); математическое обеспечение химического анализа; анализ объектов окружающей среды; методы маскирования, разделения и концентрирования.

## 7. Апробация работы

Основные результаты работ, положенных в основу диссертации, докладывались на более 10 отечественных и международных научных мероприятиях (симпозиумах, форумах, съездах и конференциях). По материалам диссертации опубликовано **17 печатных работ, в том числе 4** статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 Аналитическая химия, и 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

## 8. Замечания по диссертационной работе

1. Стр. 101, посл. абзац – вместо “энергии аналитической линии” должно быть - “приведены энергии излучения аналитической линии”;

2. Стр. 87, мощность генератора 1560 В, обычно мощность в Вт. Стр. 88, табл. 16 и 17 - Ток, мка, надо сила тока.

3. На стр. 52 и 166 можно узнать о «шумных спектрах», на стр.101 о зашумленных данных; далее многократно упоминаются шумы, отношение сигнал/шум, фильтрация шумов. В РФА применяются термины “фон”, “рентгеновский фон”, сигнал/фон, флуктуации фона; background, x-ray background, signal/background, background signal fluctuation (см., примеры в цитируемых диссертантом работах [166-168, 177, 182, 185, 186 и др.).

4. Стр. 148, последний абзац – вместо “при возбуждении рентгеновской трубкой” должно быть –“при возбуждении излучением рентгеновской трубки” (дважды).

5. Целесообразно заменить некоторые слова и неудачные словосочетания. Мотивация типа: “автор не в состоянии физически обзреть все возможные работы...” представляется нецелесообразной (стр. 35). “Сказать что-либо ... из этого исследования сложно” (стр. 41), “в разы дороже” (стр. 69), “не поворачивается рука” (стр. 140), “линии могут маскироваться под тяжёлые хвосты” (стр. 166), “горизонты применения” (стр. 8) и др. Желательно не начинать предложения со слов “Также”, А (стр. 25, 101), “И” (стр. 56), “Но” (стр. 35, 50, 55, 59, 60, 63, 69, 104, 113, 147) и т. д.

6. Непонятно по какой причине для разных методов оценка пределов обнаружения и определения выполнена по разным формулам (стр. 99, формулы 34 и 35; стр. 104, формулы 48 и 49).

7. На стр. 109 сообщается, что эффективности сорбции  $R_h$  и  $I_r$  довольно быстро ухудшаются после 1М HCl. Объяснения этого факта не приведено.

8. На стр. 148 среди возможных наложений линий указаны пары  $OsL\alpha - AsK\alpha$ ,  $IrL\alpha - AsK\alpha$ ,  $PtL\alpha - SeK\alpha$ ,  $AuL\alpha - SeK\alpha$  с разницей энергии более 1 кэВ.

9. Стр. 154, табл. 40, 6-й раствор, 6 и 8 колонки приведены непонятные величины. Это ошибка?

10. Нет объяснения резкого роста уровня аналитического сигнала при увеличении времени набора импульсов после 2000 с (Стр. 167, Рис. 54).

11. О списке литературы. Ссылка 40 вводится в текст после [41-43], [92] пропущена, [182] к фамилиям добавлены a, b, c, d; [236] вместо deconvution должно быть deconvolution.

Указанные замечания имеют второстепенный характер, а работа в целом выполнена на высоком экспериментальном уровне и производит благоприятное впечатление.

## 9. Заключение

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, определённым Положением о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

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

Официальный оппонент:

доктор технических наук,

старший научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология»

Член комиссии по рентгеновским методам анализа при ИСАХ РАН

РЕВЕНКО Анатолий Григорьевич

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: \_\_\_\_\_, эл. почта: \_\_\_\_\_

Специальность, по которой официальным оппонентом

защита диссертация: 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Адрес места работы: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 128. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Центр коллективного пользования «Геодинамика и геохронология». Тел.: \_\_\_\_\_; e-mail: \_\_\_\_\_

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук А.Г. Ревенко удостоверяю:

Начальник кадрово-правового

отдела ИЗК СО РАН

  
подпись

Школьник Олег Анатольевич

Дата подписания

12.04.2024