

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
технической химии Уральского отделения
Российской академии наук,
доктор технических наук, профессор


_____ / В.Н. Стрельников

«13» 02 2017 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу Холмогоровой Анастасии Сергеевны «Сорбционно-спектроскопическое определение палладия (II), платины (IV) и серебра (I) с применением дитиооксамидированного полисилоксана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Актуальность и основное направление исследований. Относительно низкие концентрации благородных металлов в минеральном сырье и промышленных отходах обуславливают целесообразность применения сорбционного метода концентрирования и выделения. Требуемая избирательность сорбции достигается химической модификацией сорбента путем прививки на поверхности соответствующих селективных функционально-аналитических групп. Сорбенты на полисилоксановой матрице, модифицированные различными функциональными группами, полученные "золь-гель" методом, характеризуется рядом преимуществ. Они отличаются высокой химической и термической устойчивостью, не подвержены набуханию и обладают высокой скоростью установления равновесия. При этом обменная емкость полученных сорбентов сопоставима с емкостью сорбентов на основе органических полимеров. В связи с этим актуальность задачи создания селективного сорбента благородных металлов на основе полисилоксана модифицированного дитиооксамидом не вызывает сомнений. Дополнительным, косвенным подтверждением актуальности исследования может служить факт частичного финансирования работы РФФИ (грант № 13-03-96086 р_урал_a и грант № 16-03-00292 мол_a) и присуждение соискателю стипендии Губернатора Свердловской области.

Содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 258 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 190 страницах, включает 41 рисунок, 39 таблиц и 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, описана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, теоретическая и практическая значимость полученных резуль-

татов, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе обобщены литературные данные по сорбционным свойствам материалов, пригодных для извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II). Показано значительное влияние модификации поверхности серу- и азотсодержащими группами на сорбционные свойства данных материалов. Описаны свойства сорбентов с привитыми группами рубановодородной кислоты. Отмечено наличие крайне малого количества работ, посвященных изучению конкурентной сорбции, и отсутствие информации о дитиооксамидированных сорбентах на полисилоксановой матрице.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования, описаны способы приготовления растворов и экспериментальные методики исследования.

Третья глава посвящена исследованию влияния различных факторов на сорбционные свойства дитиооксамидированных полисилоксанов в статических условиях. Найдены оптимальные условия сорбции различных ионов металлов в зависимости от кислотности среды и состава буферного раствора. По результатам исследований сорбции из многокомпонентных систем рассчитаны коэффициенты селективности. Изучена кинетика сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов. Изотермы сорбции обработаны с помощью различных математических моделей. Изучена структура дитиооксамидных комплексов благородных металлов на поверхности сорбента. Найдены условия количественной десорбции палладия (II).

В четвертой главе представлены результаты исследования сорбционных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов в динамических условиях. Исследовано влияние концентрации дитиооксамидных групп сорбентов на динамику сорбции ионов серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из их индивидуальных растворов. Рассчитаны значения полной динамической обменной емкости дитиооксамидированных полисилоксанов по ионам благородных металлов. Показано, что сорбционный процесс наилучшим образом описывают уравнения моделей Томаса и Юна-Нельсона. Результаты извлечения благородных металлов в условиях конкурентной сорбции показали, что предлагаемые сорбенты селективно сорбируют серебро (I) из многокомпонентных систем, а также позволяют разделять платину (IV) и палладий (II).

Пятая глава посвящена применению дитиооксамидированного полисилоксана в практике аналитического концентрирования. Предложен способ извлечения палладия (II) из растворов сложного состава, на который оформлена заявка на выдачу патента на изобретение. Способ позволяет значительно упростить состав анализируемой пробы и способствует разделению платиновых металлов. Показана возможность селективного извлечения палладия (II) из растворов HCl. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) с предварительным концентрированием на дитиооксамидированном полисилоксане. По сравнению с известными методами определения палладия (II) предлагаемая методика не требует использования токсических растворителей и исключает процедуру приготовления буферных растворов. Для регенерации поверхности сор-

бента и десорбции палладия (II) требуется не более 5.0 мл раствора элюента. Определению палладия (II) не мешают 300-кратные избытки меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), марганца (II), кальция (II), магния (II), бария (II) и стронция (II), а также 100-кратные избытки платины (IV). Методика аттестована в Уральском научно-исследовательском институте метрологии и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под номером ФР.1.31.2016.25313.

Научная новизна работы. На основании систематического изучения процессов сорбции ионов металлов на дитиооксамидированном полисилоксане определены интервалы кислотности среды, отвечающие наибольшей степени извлечения серебра (I), палладия (II), платины (IV), меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), магния (II), кальция (II) и свинца (II) при сорбции из индивидуальных растворов. Определены условия селективного количественного выделения ионов палладия (II) и серебра (I) из растворов сложного состава при конкурентной сорбции в присутствии ионов неблагородных металлов. Рассчитаны значения сорбционной емкости дитиооксамидированных полисилоксанов по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II). Установлено время достижения сорбционного равновесия для ионов благородных металлов. Доказано, что извлечение ионов благородных металлов на дитиооксамидированных полисилоксанах происходит за счет образования связей с атомами азота и серы функциональных групп. Впервые с применением метода РФЭ-спектроскопии установлено, что в процессе сорбции платина (IV) восстанавливается до платины (II). Выявлены закономерности влияния степени дитиооксамидирования полисилоксана на значения динамической обменной емкости до проскока и полной динамической обменной емкости ДТОАП по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II). Применение динамического варианта сорбции позволяет селективно извлекать серебро (I) на дитиооксамидированном полисилоксане и разделять палладий (II) и платину (IV) при сорбции из многокомпонентных систем.

Теоретическая и практическая значимость работы. Комплексное исследование сорбционных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов позволило установить, что данные сорбенты селективно извлекают ионы благородных металлов из растворов сложного состава. Полученные результаты могут использоваться для разработки методик определения серебра (I) и палладия (II) в реальных объектах с предварительным концентрированием на дитиооксамидированном полисилоксане и последующем их определении различными физико-химическими методами.

Разработан способ селективного концентрирования палладия (II) из многокомпонентных систем с применением ДТОАП со степенью модифицирования 0.3.

Разработана и аттестована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах. Свидетельство об аттестации № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г. выдано Федеральным государственным унитарным предприятием "Уральский научно-исследовательский институт метрологии".

Обоснованность научных положений и выводов. Автором рассмотрены и проанализированы известные достижения и теоретические положения других авторов по исследуемой проблеме. Исследования проведены на высоком научном уровне, с применением современных инструментальных методов и методик, использованием современного оборудования, прошедшего поверку или калибровку. ФГУП «УНИИМ» выдано свидетельство об аттестации методики измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом.

Изложенные в работе Холмогоровой А.С. результаты могут найти применение в различных научных центрах, разрабатывающих новые сорбенты и методики определения благородных металлов, а также организаций, работа которых связана с определением палладия в различных объектах, например, Институт технической химии УрО РАН, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Сибирский федеральный университет.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 14 научных работах, в том числе 2-х статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 4-х статьях в сборниках трудов и материалов и 8 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Замечания по диссертационной работе Холмогоровой А.С.

1. В справочнике по аналитической химии Лурье Ю.Ю. указано, что рубеоно-водородная кислота является реагентом, в том числе, на рутений и осмий. В то же время в разделе "Перспективы развития научного направления" указана перспективность изучения сорбции золота. В обзоре литературы об этих благородных металлах и сорбции трехзарядных катионов не сообщается. Интересно, какие известные факты подтверждают целесообразность развития исследований в этом направлении.
2. В главе 2 отсутствует методика получения сорбента, приведена только принципиальная схема синтеза. Указана ссылка на статью в Журнале прикладной химии, где среди соавторов присутствует фамилия соискателя. Целесообразность включения этой методики в основной текст работы не вызывает сомнений.
3. Количество дитиооксамидных групп привитых на аминопропилполисилоксане рассчитывали по данным элементного анализа, что, как справедливо указано автором, не позволяет определить количество активных, находящихся на поверхности сорбента, групп. Не было ли возможности сделать эти определения, изучая кислотно-основные свойства сорбента?
4. На рис. 3.1а и 3.1б обращают на себя внимание существенные различия в сорбции меди (II) в аммиачно-ацетатном и аммиачном буферных растворах. В связи с этим возникают вопросы по влиянию анионного фона на сорбцию не только меди, но и сорбцию подробно изученных благородных металлов.

В методиках выделения палладия отсутствуют сведения по мешающему влиянию анионов.

5. Сколько циклов сорбции – десорбции палладия может выдержать сорбент без ухудшения сорбционных свойств? Этот вопрос возникает в связи с тем, что в работе есть сведения, что десорбция ряда сопутствующих ионов – Ag, Pt, Cu не количественная и, следовательно, можно предположить блокирование реакционных центров для последующих циклов сорбции.

Заключение. Диссертационная работа Холмогоровой А.С. отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития метода сорбции.

Материалы диссертационной работы Холмогоровой А.С. соответствуют специальности 02.00.02 – аналитическая химия, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв подготовил старший научный сотрудник
лаборатории органических комплексообразующих реагентов
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институт технической химии Уральского отделения
Российской академии наук (ИТХ УрО РАН)
доктор химических наук Леснов Андрей Евгеньевич.
Почтовый адрес: 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 3
ИТХ УрО РАН
тел.: (342)2378246
e-mail: lesnov_ae@mail.ru


_____ (А.Е. Леснов)

«13» февраля 2017 г.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании Ученого совета ИТХ УрО РАН (протокол № 1 от 30.01 2017 года). Присутствовало на заседании 10 членов Ученого совета. Итоги голосования: "за" – 10 чел., "против" – нет чел., "воздержалось" нет чел.

Ученый секретарь ИТХ УрО
кандидат технических наук



 Г.В. Чернова

«13» февраля 2017 г.