

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Совершенствование технологий извлечения благородных металлов из минерального сырья и промышленных отходов является одной из приоритетных задач науки и производства. Решение этой непростой задачи связано с поиском новых сорбционных материалов, способных обеспечить селективное концентрирование благородных металлов из сложных по составу матричных смесей. В связи с этим диссертационная работа Холмогоровой Анастасии Сергеевны, посвященная исследованию сорбционных свойств функционализированных полисилоксанов и установлению условий селективной сорбции на них благородных металлов, разработке сорбционно-спектроскопической методики определения палладия (II) в водных растворах, *является актуальной и представляет научный и практический интерес.*

Рассматриваемое исследование является логическим развитием современных тенденций химического анализа, связанных с созданием и применением нового поколения комплексообразующих сорбентов, отличающихся простотой и легкостью получения по «золь-гель» технологии, термической и химической устойчивостью, высокой скоростью установления равновесия и другими положительными свойствами. В рамках сформулированной проблемы диссертантом были поставлены и успешно решены задачи, наиболее значимые из которых состоят в следующем:

- установить физико-химические закономерности сорбции серебра (I), платины (IV), палладия (II) в присутствии других ионов металлов на дитиооксамидированном полисилоксане, полученном по «золь-гель» технологии, в зависимости от кислотности среды, природы буферного раствора, концентрации привитых групп, в статических и динамических условиях;

- разработать способ извлечения палладия (II) в статических условиях с применением дитиооксамидированного полисилоксана;

- разработать методику сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана.

К основным достижениям, определяющим *научную новизну и теоретическую значимость* диссертационной работы, относятся результаты, отражающие влияние различных факторов (рН и состава буферного раствора, концентрации привитых групп) на сорбцию ионов металлов на поверхности модифицированного полисилоксана; результаты изучения кинетики сорбции ионов металлов из сложнокомпонентных систем; обоснование механизма извлечения ионов благородных металлов на дитиооксамидированных полисилоксанах за счет образования связей с атомами азота и серы функциональных групп сорбента; закономерности влияния степени дитиооксамидирования полисилоксана на динамическую обменную емкость сорбента по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

Значимым практическим итогом комплексного исследования сорбционных свойств модифицированных полисилоксанов являются способ селективного концентрирования палладия (II) из многокомпонентных систем, методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах в динамических условиях с помощью дитиооксамидированного полисилоксана.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, изложена на 190 страницах компьютерной верстки, содержит 39 таблиц, 41 рисунок и библиографию из 258 наименований. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и 3 приложения.

Во *введении* раскрыта актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы.

В Главе 1 представлен аналитический обзор литературных данных по сорбционному выделению и концентрированию благородных металлов с использованием различных сорбентов, в том числе кремнийорганических сорбентов, а также сорбентов с привитыми группами рубеановодородной кислоты. Показана перспективность изучения сорбционных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов для концентрирования серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

В Главе 2 представлены данные об объектах исследования, методах и приборах, описаны способы приготовления растворов и методики проведения эксперимента.

В Главе 3 приведены результаты исследования сорбционных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов в зависимости от природы и pH буферного раствора, концентрации привитых групп. Установлено, что дитиооксамидированные сорбенты на полисилоксановой матрице в наибольшей степени извлекают серебро (I) и палладий (II). Научный и практический интерес представляют высокие значения коэффициентов селективности $\beta_{Pd/Me}$ и $\beta_{Ag/Me}$, получаемые при сорбции благородных металлов из сложнокомпонентных систем, и закономерность увеличения сорбционной емкости сорбентов с повышением содержания функциональных привитых групп. В этой же главе проведена оценка механизма сорбции на модифицированной полисилоксановой матрице с помощью моделей химической кинетики и показано, что лимитирующей стадией сорбции является химическая реакция между ионами металлов и функциональными группами сорбента.

Глава 4 содержит результаты исследования сорбционных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов в динамических условиях. Использование динамического варианта сорбции позволило добиться избирательно извлечения серебра (I) и отделения его от сопутствующих неблагородных металлов. Установлено высокое сродство дитиооксамидированного полисилоксана к палладию (II) и показаны перспективы его селективного выделения из многокомпонентного раствора. Отмечено, что степень десорбции металлов с

поверхности модифицированных полисилоксанов в динамических условиях несколько выше результатов, полученных в статических условиях.

В Главе 5 представлены результаты применения дитиооксамидированного полисилоксана в аналитической практике. Среди них следует отметить способ извлечения палладия (II) из сложных многокомпонентных систем. Неоспоримые достоинства и преимущества этого способа перед известными сорбентами обеспечили возможность подачи заявки на патент (Рег. № 2016110278). Разработана и проведена метрологическая аттестация методики определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах с предварительным концентрированием на дитиооксамидированном полисилоксане.

Следует отметить удачное структурирование материала по главам, которые органично взаимосвязаны и отражают логику исследования.

В заключении обобщены выводы по работе и отмечены основные направления дальнейшего развития научного направления.

В приложении приведены ИК-спектры диффузного отражения дитиооксамидированных полисилоксанов до и после сорбции ионов металлов, методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом.

Научная новизна подходов и результатов диссертационной работы, их теоретическая и практическая значимость не вызывает сомнений. Степень достоверности и обоснованности научных положений и выводов, изложенных в диссертации, определяется большим объемом экспериментального материала, полученного с применением современных методов измерений. Из сопоставления полученных в работе данных с результатами независимых стандартных методов, аттестованными значениями Государственных стандартных образцов и литературными сведениями можно заключить, что полученные Холмогоровой А.С. результаты являются достоверными, а сделанные выводы обоснованными.

По результатам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК; 4 статьи в сборниках

трудов и материалов. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Результаты работы доложены на международных и всероссийских конференциях, по которым опубликованы тезисы 8 докладов. Представленная работа выполнена при поддержке нескольких федеральных грантов.

В целом диссертация выполнена на высоком теоретическом и практическом уровне и производит весьма благоприятное впечатление. Вместе с тем есть некоторые вопросы и замечания.

1. Некоторые ионы металлов, такие как Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II), не включены в сравнительный ряд по степени их сродства к функциональным группам дитиооксамидированного полисилоксана (с. 64). Почему?

2. В работе отсутствуют критерии выбора состава многокомпонентных систем при изучении конкурентной сорбции в статических и динамических условиях.

3. Показано, что извлечение благородных металлов происходит за счет образования связей с атомами азота и серы дитиооксамидированных групп сорбента. Представляет научный интерес установление состава и структуры образуемых поверхностных дитиооксамидных комплексов благородных металлов. Будут ли проведены исследования в этом направлении?

4. Учитывалась ли возможность присутствия в реальных объектах (минеральное сырье, промышленные отходы) сопутствующих ионов Fe(II, III), Pb(II), Au(III), Mo(VI), Ru(III), Rh(III), Zr(IV) и др. при оценке избирательного извлечения Pd(II) на дитиооксамидированных полисилоксанах? И как это может отразиться на коэффициентах селективности?

5. Не вполне понятно, почему сорбент со степенью дитиооксамидирования 1,2 (ДТОАП 1,2) не был использован при изучении влияния степени дитиооксамидирования полисилоксана на сорбцию ионов металлов в статических условиях (глава 3)?

6. Фраза "В случае применения сорбента с высоким содержанием функциональных групп (ДТОАП 0.7 и ДТОАП 0.9) наблюдается увеличение

значений коэффициентов селективности при сорбции из многокомпонентных растворов..." (с. 104) находится в противоречии с данными таблиц 3.12 и 3.11.

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку работы. С учетом вышесказанного считаю, что диссертационная работа «Сорбционно-спектроскопическое определение палладия (II), платины (IV) и серебра (I) с применением дитиооксамидированного полисилоксана» по актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов в полной мере соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор работы, Холмогорова Анастасия Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук, профессор,

Зав. кафедрой физики и химии

ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет»

Стожко Наталия Юрьевна

620144, г. Екатеринбург,

ул. 8 Марта/Народной воли, 62/45

тел. (343) 221-27-13

e-mail: sny@usue.ru

15 февраля 2017 г.

Подпись Н.Ю. Стожко удостоверяю

Ученый секретарь ФГБОУ ВО

«Уральский государственный
экономический университет»



А.В. Курдюмов