

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук Карандашева Василия Константиновича
на диссертационную работу Дубенского Александра Сергеевича «Групповое сорбционно-масс-спектрометрическое определение Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в горных породах и рудах с использованием сверхсшитых полистиролов», представленной в Диссертационный совет МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность темы

Диссертационная работа Александра Сергеевича Дубенского посвящена сочетанию сорбционного концентрирования благородных металлов (БМ) с одним из наиболее востребованных методов анализа – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) для определения кларковых содержаний БМ при анализе различных геологических объектов. Достоверные данные по распределению БМ необходимы не только при проведении геологоразведочных работ, направленных на поиск новых месторождений, но и при исследовании различных тектонических, магматических и породообразующих процессов в Земной коре. Чрезвычайно низкие содержания БМ (≤ 5 нг/г) и значительная вариабельность состава геологических образцов существенно затрудняют разработку методик одновременного определения БМ в таких объектах. Обзор литературных источников, посвященных решению подобных вопросов, приводит к выводу, что большинство успешных методик определения БМ основаны на разложении образцов массой более 5 г, и последующем дополнительном их отделении с использованием ионообменных смол, специальных сорбентов или соосаждением с теллуrom. Как правило, эти методики длительны и трудоемки, и не обеспечивают определения всех БМ. Отсюда следует заключить, что выбранная диссертантом тема не только весьма сложна, но и, безусловно, актуальна.

Научная новизна

Диссертант предложил разнообразные подходы к изучению сорбции Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au на ряде сверхсшитых полистиролов марок «НР» и «Стиросорб» в виде ионных ассоциатов хлорокомплексов БМ и аминов различной гидрофобности. Получены новые данные по влиянию структуры полистиролов и состава водной

фазы при сорбции и десорбции БМ. Найдены условия одновременной количественной сорбции Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в динамическом режиме на сверхсшитом полистироле **Стиросорб-514** ($C_{HCl}=1$ моль/л) в присутствии 4-бензилпиперидина (**4-БПП**) и их количественного извлечения 1М раствором HCl в смеси этанола и изопропанола (1:1 по объему).

Надежность и достоверность полученных А.С. Дубенским данных подтверждается подробным описанием условий всех проведенных экспериментов, небольшими доверительными интервалами полученных экспериментальных результатов, удовлетворительными результатами анализа стандартных образцов состава, а также публикациями полученных результатов в рецензируемых журналах. Сделанные заключения и выводы хорошо аргументированы.

Практическая значимость диссертационной работы

А.С. Дубенский выполнил большое завершённое исследование процессов сорбции и десорбции на широком круге полистирольных сорбентов хлорокомплексов БМ в виде ионных ассоциатов с аминами различной гидрофобности. А.С. Дубенским продемонстрировано, что новые сверхсшитые полистирольные сорбенты обладают высокой эффективностью сорбции и, что существенно, десорбции ионных ассоциатов хлорокомплексов БМ с такими аминами как алифатический трибутиламин (**ТБА**) и гетероциклический **4-БПП**. На основе проведенных исследований разработаны процедуры, обеспечивающие получение водно-спиртового концентрата БМ для последующего МС-ИСП анализа при использовании анализируемых образцов массой 10-20 г. Достигнутые в условиях обычной химической лаборатории пределы определения сопоставимы с таковыми, полученными в ведущих зарубежных аналитических лабораториях. Разработанная процедура, безусловно, будет востребована при определении кларковых содержаний БМ.

Диссертационная работа А.С. Дубенского состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), четырех глав обсуждения результатов (главы 3-6), выводов и списка цитируемых литературных источников из 125 наименований. Диссертационная работа изложена на 129 страницах печатного текста, содержит 13 рисунков и 24 таблицы.

Обзор литературы (глава 1, стр 12÷61) разделен на 3 части. В первой части подробно обсуждены способы разложения геологических образцов при определении БМ, во второй дан обзор различных сорбционных способов их концентрирования, а в третьей рассмотрены достоинства и ограничения метода МС-ИСП при их определении. По результатам обзора сделан вывод о необходимости разработки новых подходов к групповому извлечению БМ при их определении на кларковом уровне.

В главе 2 (стр. 62÷73) приведены характеристики использованных в работе сорбентов, реагентов, реактивов, стандартных образцов и оборудования, подробно описаны использованные методики и расчетные формулы.

Результаты работы и их обсуждение разделены на четыре следующих главы. В главе 3 (стр. 74÷88) приведены результаты изучения возможности групповой количественной сорбции БМ с различными аминными реагентами. Показано, что максимальные степени сорбции всех БМ достигаются с применением **4-БПП**. В главе 4 (стр. 89÷94) приведены результаты исследований процессов сорбции-десорбции на сорбенте **Стиросорб-514** при использовании **ТБА** и **ДБМА**, на основе которых разработана процедура определения Ru, Pd, Pt и Au в геологических образцах. Результаты анализа стандартных образцов хорошо согласуются с аттестованными значениями. В главе 5 (стр. 95÷106) показана перспективность сочетания сплавления анализируемого образца в NiS-штейн с добавкой в конечный раствор железа (III) с сорбционным концентрированием на сорбенте **Стиросорб-514** для одновременной сорбции Ru, Pd, Ir, Pt и Au в виде ионных ассоциатов с **ТБА**. В главе 6 (стр. 107÷113) приведены результаты исследований, направленные на поиск условий количественного извлечения всех БМ в обращенно-фазной системе **4-БПП – Стиросорб-514**. Показано, что количественная десорбция всей группы БМ достигается при использовании 1 М HCl в смеси с этанолом и изопропанолом (1:1 по объему).

Важнейшим достижением данной работы являются результаты изучения процессов сорбции и десорбции на сверхсшитом полистирольном сорбенте хлорокомплексов БМ в виде ионных ассоциатов с гетероциклическими ароматическими аминами. Полученные результаты открывают новые возможности для селективного концентрирования БМ при их определении в геологических образцах.

Диссертационная работа А.С. Дубенского написана хорошим грамотным языком, текст сопровождается большим количеством таблиц и рисунков, что позволяет легко воспринимать полученные результаты. Автореферат диссертационной работы А.С. Дубенского оформлен внимательно и аккуратно. Основные результаты работы полностью изложены в трех публикациях, представленных в российских и международном журналах, а также в 6 докладах, сделанных на всероссийских и международных конференциях.

По диссертационной работе есть ряд незначительных замечаний.

1. Осмий также входит в группу благородных металлов (БМ) и в ряде работ сделаны попытки его определения вместе с другими БМ. Например, в табл.3 (6 публикаций из 15), в таблице 5 (3 из 5). На мой взгляд, в начале работы следовало оговорить причины, по которым этот элемент был исключен из данного исследования. Тем более в случае Ru получены хорошие результаты, а химия этих двух элементов похожа.
2. Стр.77. *«Повышение эффективности сорбции рутения, палладия и платины на полистироле Стиросорб-514, вероятно, связано с наличием у данного полимера минимальной удельной площади поверхности среди сорбентов марки «Стиросорб». Сочетание этого параметра с достаточной гибкостью молекул ТБА, по видимому, способствует более успешному проникновению ионного ассоциата в поры сорбента и удерживанию в них».* А как быть с данными таблицы относительно НР-100/6 (размер частиц одинаков, удельная поверхность отличается всего лишь на 10%; размер пор также не сильно отличается)? Возможно, следовало бы взять сорбент с еще меньшей удельной поверхностью или большими размерами пор?
3. Стр.86. Рис.7. Чем можно объяснить такое существенное влияние скорости подачи раствора на степень сорбции Rh? Одной кинетикой тут явно не обойтись.

Указанные недостатки не оказывают существенного влияния на оценку общего уровня научной и практической значимости представленного исследования. Диссертантом полностью решены поставленные задачи, причем способы их

решения могут послужить основой для разработки процедур определения аналитов в других геологических и техногенных объектах, сходных по свойствам с основными горными породами и рудами.

По критериям актуальности темы, научной новизны, объему и практической значимости полученных результатов диссертационная работа А.С. Дубенского полностью соответствует требованиям пункта 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия.

Кандидат химических наук,
заведующий лабораторией
ядерно-физических и масс-
спектральных методов анализа



Карандашев Василий Константинович

“09” апреля 2018 г

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт проблем технологии микроэлектроники
и особочистых материалов Российской Академии Наук
142432, Московская обл, Ногинский р-н, г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д. 6, <http://www.ipmt.ru>
Тел. +7-910-468-44-90, E-mail: karan@iptm.ru

Подпись В.К. Карандашева заверяю:
Ученый секретарь ИПТМ РАН
к.ф.-м.н. О.В. Феклисова

