

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Барановской Василисы Борисовны
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.

Диссертация А.С. Дубенского посвящена решению важной научной задачи - исследованию новых обращенно-фазных сорбционных систем на основе сверхсшитых полистирольных материалов для одновременного количественного извлечения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au из растворов сложного состава, а также разработке методического подхода к комбинированному сорбционно-ПИ-МС-ИСП (с проточно-инжекционным вводом пробы в масс-спектрометр) определению БМ в основных и ультраосновных горных породах на уровне нг/г.

Исследование и разработка новых высокочувствительных методов определения благородных металлов в минеральном сырье является **сложной аналитической задачей**. Многокомпонентность и нестереотипность объекта осложняет применение инструментальных методов и приводит к необходимости разработки методов отделения и концентрирования аналитов для очистки аналитического сигнала. Обзор литературных источников, посвященных решению подобных вопросов, приводит к выводу о том, что даже применение высокочувствительного масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой метода для ультраосновных и основных пород требует предварительного концентрирования аналитов и отделения их от матрицы. От результатов оценки содержания благородных металлов в горно-рудных материалах во многом зависит эффективность и информативность геохимических исследований месторождений. Поэтому диссертационная работа Дубенского А.С., посвященная системным исследованиям сорбционных систем на основе сверхсшитых полистиролов с целью группового извлечения благородных металлов из геологических материалов для

последующего использования масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с проточно-инжекционным вводом пробы, является **нужной и актуальной**.

Научная новизна.

Диссертант предложил разнообразные подходы к одновременной сорбции Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au с использованием сверхсшитых полистиролов.

Подробно и обоснованно изучил влияние ионов основных порообразующих элементов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+}) на эффективность сорбционного извлечения благородных металлов.

В работе найдены условия обратимого динамического концентрирования Ru, Pd, Pt и Au из растворов, полученных после сплавления горных пород и руд в NiS-штейн и растворения штейна, на сверхсшитом полистироле Стиросорб-514 в присутствии ТБА.

Разработаны подходы к количественному и обратимому извлечению Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в сорбционной системе 4-БПП – Стиросорб-514.

Надежность и достоверность полученных А.С. Дубенским данных подтверждается специальными опытами, демонстрирующими эффективность извлечения благородных металлов из горных пород и рудных материалов, а также контролем правильности разработанных процедур с применением стандартных образцов состава горных пород и руд (хромитита, периддотита и пироксенита). Сделанные заключения и выводы хорошо аргументированы.

Практическая значимость диссертационной работы.

А.С. Дубенский продемонстрировал, что новые сорбенты позволяют количественно, групповым образом извлекать хлоркомплексы благородных металлов в виде ионных ассоциатов с гетероциклическим амином 4-БПП.

Показано, что для количественной сорбции благородных металлов необходимо проводить сплавление образца горной породы в сульфидно – никелевый штейн.

Разработанная комбинированная аналитическая процедура обеспечивает определение благородных металлов в горных породах и рудах в диапазоне 0,6 - 5000 нг/г с погрешностью 1-20 % отн.

Автором проведено большое завершённое исследование широкого круга новых обращенно-фазных сорбционных систем на основе сверхсшитых полистирольных материалов для одновременного количественного извлечения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au из растворов сложного состава

Диссертация 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 состоит из 4 подразделов. Диссертантом последовательно и подробно рассмотрены способы разложения геологических объектов, причем особое внимание уделено сорбционным методам на основе ионного обмена, на комплексообразующих сорбентах и с использованием обращенно-фазовых систем. Один из подразделов посвящен масс-спектрометрическим методам определения благородных металлов при анализе геологических материалов.

Во второй главе приведены характеристики сорбентов, реагентов, реактивов и оборудования, описаны методик экспериментов и подходы к расчету степени сорбции и степени извлечения.

Главы 3-6 представляют собой **экспериментальную часть работы**, построенную логически от выбора сорбционной системы для групповой количественной сорбции благородных металлов в виде ионных ассоциатов, выбора системы на основе сверхсшитого полистирола Стиросорб-514 для обратимого сорбционного концентрирования до исследования эффективности систем ТБА-Стиросорб-514 и 4-БПП-Стиросорб-514 и проверки правильности разработанных

подходов на основе сорбционно-ПИ-МС-ИСП анализа стандартных образцов горных пород.

К важнейшим результатам данной работы можно отнести следующее.

- Для достижения групповой сорбции БМ на поверхности сверхсшитого полистирола впервые предложены гетероциклические ароматические амины – производные пиридина (4-бензилпиперидин (4-БПП); 4-(2-фенилвинил)пиридин; 4-(2-фенилэтил)пиридин). Выбраны условия количественной сорбции Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в присутствии 4-БПП на полистироле Стиросорб-514. Количественное (100%-ное) и обратимое извлечение Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au достигнуто в сорбционной системе 4-БПП – Стиросорб-514 при использовании 1 М соляной кислоты в смеси этанола и изопропанола (1:1, по объему) в качестве десорбирующего раствора.
- Установлено, что состав хлорокомплекса рутения, зависящий от «истории получения раствора» твердого образца горной породы или руды, является важнейшим фактором, который влияет на степень извлечения этого элемента в системе ТБА – Стиросорб-514 – 1М HCl в этаноле.
- Показано, что количественное извлечение благородных металлов достигается после сплавления горной породы или руды в сульфидно-никелевый штейн, последующего растворения штейна в «царской водке» и перевода в раствор концентрированной соляной кислоты. Найдено, что сочетание сплавления твердого образца в сульфидно-никелевый штейн (NiS-штейн) с добавкой в конечный раствор для сорбции ионов железа (III) в концентрации 2 г/л приводит к 100%-ной сорбции Ru, Pd, Ir, Pt и Au в данной сорбционной системе.
- Разработана комбинированная аналитическая процедура определения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au, включающая динамическое сорбционное концентрирование БМ из солянокислых растворов, полученных после сплавления геологического объекта в NiS-штейн и растворения штейна, и ПИ-МС-ИСП определение аналитов после десорбции. Для концентрирования использована сорбционная система 4-БПП – Стиросорб-514 – 1 М HCl в смеси этанола и изопропанола.

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

По диссертационной работе есть ряд замечаний.

1. Объем выполненных экспериментальных исследований весьма значителен. Но поскольку основная результирующая часть сконцентрирована в одной главе (Главе 6), то поисковые исследования, приведенные в Главах 3-5, могли быть значительно сокращены.
2. Предваряя постановку целей и задач исследования, автор диссертации обращает внимание на то, что актуальность проблемы связана не только с геохимическими задачами, но и с переработкой техногенных месторождений – отвалов, хвостов обогащения и др. Здесь следует обратить внимание, что оценка качества и перспективы переработки техногенных отходов имеют два аспекта: экологический и экономический. С точки зрения экологии – необходимо определение экотоксичных примесей 10^{-5} - 10^{-3} % масс., с экономической стороны- определение ценных компонентов на уровне 10^{-4} % масс и выше. Поэтому подходы, изложенные в данной работе, связанные с определением благородных металлов на уровне кларковых содержаний 10^{-6} - 10^{11} %, к техногенным объектам не имеют отношения.

Указанные недостатки не оказывают существенного влияния на оценку общего уровня научной и практической значимости представленного исследования. Диссертантом полностью решены поставленные задачи, разработанные методические приемы могут послужить основой для разработки количественных

методик определения аналитов в других геологических объектах, сходных по свойствам с основными горными породами и рудами.

Таким образом, диссертация А.С.Дубенского представляет собой новое решение актуальной научной задачи аналитической химии.

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.

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории химического анализа



Барановская Василиса Борисовна

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект,
дом 31, <http://www.igic.ras.ru>
Тел. +7-495-955-48-37, E-mail: baranovskaya@list.ru

Подпись руки тов. *Барановской В.Б.*

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

