ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зубричевой Дарьи Владиславовны
«Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

Востребованность благородных металлов (БМ) в науке, производственных технологиях и повседневной жизни очевидна и не вызывает сомнений, несмотря на ограниченные природные ресурсы и трудности их добычи из рудного и вторичного (отработанные катализаторы, электронный лом и т.д.) сырья. Для получения БМ обычно используют гидрометаллургические процессы, поэтому поиск селективных, эффективных, доступных и безопасных экстрагентов при извлечении из растворов золота и металлов платиновой группы продолжает оставаться актуальной аналитической задачей, решению которой посвящены выполненные диссертационные исследования.

На основе литературных данных были выделены, ранее не использованные как экстрагенты для извлечения БМ, четыре класса органических полигетероатомных реагентов, содержащих в структуре терпеновые фрагменты. Были изучены экстракционные свойства новых реагентов за счет комплексообразования с ионам Pd(II), Au(III), Ir(III), Ru(III) и Pt(IV) в системах жидкость – жидкость и жидкость – твердое. Определение металлов в водных растворах разного состава и кислотности до и после экстракции выполнено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой (АЭС-МП) на приборе Agilent 4100 (Agilent Technologies, USA) в установленных операционных условиях. Пределы обнаружения и определения оценены для 15 элементов, включая переходные (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al) и щелочные металлы (Li, Na, K), которые, наряду с БМ, часто встречаются промышленных отходах. Градуировка АЭС-МП методики выполнена по одноэлементным стандартным растворам ионов, что не корректно при анализе многоэлементных растворов. Правильность, повторяемость и воспроизводимость результатов оценены для растворов модельных смесей по способу «введено-найдено».

Экспериментально и при выполнении квантово-химических расчетов показано, что полигетероатомные терпенсодержащие лиганды четырех различных классов (бис(альфа-аминооксимы), аза-окса-терпеновые макроциклы, D_2-симметричные макроциклы, дипинодиазафлуорены) являются селективными и эффективными (до 99 %) экстрагентами Pd(II) и Au(III) из смеси благородных, щелочных и 3d-переходных металлов. В системе жидкость – жидкость для экстракции Pd(II) и Au(III) с бис(альфа-аминооксима) с дифенилметановым линкером и фрагментом 3-карена подобраны оптимальные экстракционные параметры (время экстракции, концентрация лиганда, pH, соотношение фаз, разбавитель). В системе жидкость – твердое с использованием неполярных углеродных сорбентов (Сибунит-1562 и Полисорб-4), импрегнированных терпенсодержащим лигандом бис(альфа-аминооксима) с фрагментом альфа-пинена, достигнуто количественное извлечение Pd(II) и Au(III).

Терпенсодержащие соединения с изученными экстракционными свойствами – бис(альфа-аминооксимы) с дифенилметановым линкером и фрагментами 3-карена и альфа-пинена – были использованы для разработки методики переработки катализаторов Pd/γ-Al_2O_3 и Pd/C с целью извлечения Pd. Количественного извлечения палладия удалось достичь в обоих случаях, в том числе при двухсоткратном избытке в растворе алюминия относительно Pd (подтверждено определением с использованием атомно-абсорбционной методики). Полученные результаты согласуются также с диапазонами содержаний Pd в изученных каталитических системах.

Отмечу некоторое несоответствие названия и содержания работы. Исследование показало, что терпенсодержащие соединения являются перспективными только для <u>извлечения</u> золота и палладия, т.е. двух благородных металлов из восьми. В диссертации

(С. 86) дан вывод о том, что «при одновременном присутствии в водном растворе благородных металлов извлекаются только Pd(II) и Au(III), тогда как Ru(III), Ir(III) и Pt(IV) полностью остаются в водной фазе», поэтому формулировка «перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов» не полностью соответствует полученным результатам.

Также необходимы пояснения:

– почему концентрация всех элементов в модельных растворах одинакова. Обычно концентрации разных элементов особенно в растворах руд, концентратов и катализаторов отличаются между собой в десятки и тысячи раз, что, как известно, существенно препятствует сорбции БМ, концентрации которых на порядки меньше по сравнению с другими металлами;

– какие стандартные образцы были использованы для подтверждения достоверности предложенных процедур разложения и анализа (С. 7), почему результаты их анализа в автореферате не представлены.

Несмотря на возникшие замечания, следует отметить, что представленное Зубричевой Дарьей Владиславовной исследование является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором экспериментов и теоретических расчетов изложены новые научно обоснованные результаты в области аналитической химии благородных металлов и практические технологические разработки, полученные лично автором. Диссертация «Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов» соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), а её автор Зубричева Дарья Владиславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.086.01 и их дальнейшую обработку.

Васильева Ирина Евгеньевна
доктор технических наук (специальность 02.00.02. – аналитическая химия),
главный научный сотрудник,
группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А
Тел.: +7 (3952) 546428
Эл. почта: vasira@igc.irk.ru

13.03.2026

Васильевой И.Е.

Часикова А.С.