

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Галай Евгения Федоровича «Электротермическое атомно-абсорбционное определение As, Cd и Pb в объектах окружающей среды по технике дозирования суспензий», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – экология (химические науки)

Для решения многих современных задач анализа объектов окружающей среды требуется разработка новых методов определения микрокомпонентов, в том числе многих химических элементов. С этой целью разработано большое число компактных, автоматизированных и высокочувствительных приборов, в частности атомно-абсорбционных спектрометров с электротермической атомизацией образцов. Однако определение малых количеств элементов, особенно легколетучих, в таких сложных по составу объектах электротермическим атомно-абсорбционным (ЭТААС) методом как правило невозможно без дополнительных процедур и пробоподготовки. В связи с этим диссертационная работа Е.Ф. Галай, посвященная разработке новых модификаторов матрицы при ЭТААС определении легколетучих элементов в объектах окружающей среды, безусловно, является важной и **актуальной**.

Диссертационная работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц и 46 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 266 наименований. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах (из списка ВАК) и 5 тезисов докладов.

В первой главе рассмотрены источники поступления аналитов (As, Cd и Pb) в окружающую среду. Систематизированы методы их определения в водах, почвах и объектах растительного происхождения. Установлено, что при определении тяжелых металлов в этих объектах широко используют спектроскопические методы: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС). С учетом

спектра определяемых элементов, из перечисленных методов только ЭТААС эффективно позволяет решать задачу анализа указанных объектов без деструкции проб и перевода их в жидкое состояние. Применение методов АЭС-ИСП и МС-ИСП для анализа твердых проб связано с необходимостью применения блока электротермического испарения (ETV) и переноса паров аналита в индуктивно-связанную плазму, а для ЭТААС техника аналитических измерений практически идентична варианту анализа растворов. Показано, что сложный матричный состав объектов анализа обуславливает существенные трудности при регистрации аналитического сигнала за счет влияний и фоновых помех. Эти проблемы часто решают с использованием химических модификаторов (ХМ), в основном – соединений платиновых металлов. Обзор написан в хорошем стиле и служит обоснованием для постановки экспериментальной работы.

Во второй главе – Экспериментальной части – традиционно приведены сведения об использованных в работе реактивах, оборудовании, обсуждены методики проведения экспериментов и расчетов. Подробно описаны принципы проведенных автором квантовохимических расчетов, направленных на оценку силы связывания определяемых элементов металлическими поверхностями Fe^0 и Co^0 , а также термодинамического моделирования процессов формирования железо- и кобальтсодержащего ХМ на основе активированного угля. Указано, что эти расчеты выполнены с участием профессора Пупышева А.А. (УГТУ-УПИ г. Екатеринбург) и научного сотрудника ИК СО РАН к.х.н. Малыхина С.Е. Описаны способы получения химических модификаторов на основе активных углей. В качестве объектов исследования выбраны водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012, дерновоподзолистая супесчаная почва ГСО 2498-83-2500-83 (комплект СДПС), красноземная почва ГСО 2501-83-2503-83 (комплект СКР) с применением железо- и кобальтсодержащего ХМ на основе активированного угля.

В третьей главе приведены полученные результаты и проведено их внимательное обсуждение. Большая часть главы посвящена изучению поведения элементов-аналитов в графитовой печи при введении новых, предложенных автором химических модификаторов, полученных разными способами. Так, с использованием термодинамических расчетов теплот адсорбции аналитов на поверхности металлического кобальта и железа (при предположении об их

образовании в присутствии активного угля в графитовой печи) подтверждена возможность использования кобальта и железа как ХМ термостабилизирующего действия при ЭТААС определениях.

Термостабилизирующую эффективность исследуемых химических модификаторов изучали методом ЭТААС построением кривых пиролиза и атомизации. Термические характеристики исследуемых химических модификаторов проводили методом синхронного термического анализа. Показано, что при определённых условиях эксперимента, ведущих к образованию фазы металлического железа и кобальта, последние будут обладать модифицирующим действием, не уступающим палладию. Установлено, что введение в состав модификатора карбонизованной основы – активного угля, способствует восстановлению металлической составляющей ХМ на самых ранних стадиях температурной программы электротермического атомизатора. Проведенные исследования и расчеты позволили автору выбрать наиболее эффективный способ получения химических модификаторов – пропитку активного угля железо- и кобальт-содержащими растворами, а также условия атомизации аналитов в присутствии предложенных модификаторов.

На завершающей стадии исследований подтвержден выбор химических модификаторов, а также правильность определения As, Cd и Pb в стандартных образцах состава морских водорослей и почв. Для определения свинца и кадмия использовали предварительную карбонизацию образца морских водорослей. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями.

Таким образом, автором предложены новые химические модификаторы термостабилизирующего действия на основе активного угля, солей кобальта и железа для ЭТААС определения As, Cd и Pb. Приведено обоснование применения этих модификаторов с использованием квантовохимических расчетов. Методами термохимических исследований и термодинамического моделирования выбраны способы получения наиболее подходящих модификаторов. Изучены и описаны термохимические процессы взаимодействия разработанных химических модификаторов с аналитами в графитовой печи электротермического атомизатора. Все это составляет **научную новизну** диссертационной работы.

Практическая значимость работы обусловлена разработкой и апробацией способов получения новых эффективных модификаторов, а также методик высокочувствительного ЭТААС определения As, Cd и Pb в объектах растительного происхождения и в почвах (в виде суспензий).

Достоверность полученных данных подтверждена большим объемом полученных результатов с использованием современного оборудования.

Работа написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.

К приведенному в диссертационной работе материалу имеется несколько замечаний:

1. В литературном обзоре не отражен альтернативный путь ЭТААС анализа твердых проб объектов окружающей среды с конденсацией паров аналитов и повторной атомизацией без использования химических модификаторов. Этот путь весьма привлекателен, так как относится к области «зеленой химии» существенно ближе, чем путь, предлагаемый автором, и позволяет снизить значение холостого опыта за счет загрязнений, вносимых химическим модификатором. В этом направлении довольно много работ, например в нашей стране это работы Захарова Ю.А., Гильмутдинова А.Х., Орешкина В.Н. и др.

2. По-видимому, преждевременным следует считать заключение автора о том, что «разработанная схема анализа может быть применена при проведении экоаналитических исследований различных объектов» (с.96), так как апробация проведена автором лишь анализом 3-х стандартных образцов. Для такого заключения необходим существенно больший объем экспериментальных исследований в этом направлении. Пока следует говорить о том, что «показана возможность ...».

3. Немаловажным представляется вопрос измельчения пробы и приготовления устойчивой суспензии образца. В этом важном направлении исследований приведено слишком мало результатов, неясен выбор условий.

4. Имеются замечания по оформлению работы и применяемым автором терминам.

Содержание мышьяка в земной коре не может составлять 2-10% (с.8 – здесь и далее – диссертации). Стандартный раствор As и др. элементов – без

указания степени окисления и аниона (с. 51). Гидроокись вместо гидроксида (с. 51). Рассчитанные объемы мышьяка (и др. элементов) (с.51, 52). «Зона поверхности пробы. С учетом воды в системе.» (с. 70). «Чувствительность кадмия» (с.88).

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку представленной работы.

Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Е.Ф. Галай «Электротермическое атомно-абсорбционное определение As, Cd и Pb в объектах окружающей среды по технике дозирования суспензий» по объему выполненных исследований, новизне полученных результатов и практической значимости соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., а ее автор Е.Ф. Галай заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – экология (химические науки).

Главный научный сотрудник
химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, профессор

Г.И. Цизин

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
ГСП-1, МГУ, химический факультет, кафедра
аналитической химии
Телефон: +7 (495) 939-55-18
e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru

07.11.2018

Подпись Цизина Г.И. удостоверяю.

И.о. декана химического
факультета МГУ имени
М.В.Ломоносова, чл.-корр.
РАН, профессор



С.Н.Калмыков