

Отзыв

Официального оппонента на диссертацию **Евгения Федоровича Галай «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

Диссертационная работа Евгения Федоровича Галай посвящена разработке условий определения легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в суспензиях растительных материалов, почвах, донных осадках методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) с железо-и кобальтсодержащими химическими модификаторами на основе активированного угля. Из-за интенсивного использования природных ресурсов, производственной деятельности необходим постоянный контроль состояния окружающей среды, поэтому определение содержания элементов-токсикантов на уровне их предельно допустимых концентраций в природных объектах является важной аналитической задачей, для решения которой используют весь арсенал методов: атомно-спектральные и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Метод ЭТААС характеризуется низкими пределами обнаружения и позволяет анализировать суспензии, т.е. почвы, речные и морские донные осадки, растительные материалы без предварительного разложения проб в концентрированных кислотах, что снижает риск внесения загрязнений, значительно упрощает анализ и сокращает время его проведения. По этой причине диссертация Е.Ф. Галай, посвященная разработке процедуры безреагентной обработки проб и применению новых химических модификаторов при ЭТААС анализе природных объектов **актуальна**, как с научной стороны, так и с практической точки зрения.

Диссертационная работа состоит введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка литературы (264 библиографические ссылки), изложена на 132 страницах, содержит 9 таблиц и 46 рисунков.

В **литературном обзоре (глава 1)** рассмотрены источники поступления элементов-токсикантов в окружающую среду, дано определение экологического мониторинга. При сравнении аналитических методов мониторинга объектов окружающей среды показано, что наибольшее распространение получили инструментальные методы: атомная спектроскопия, масс-спектрометрия, вольтамперометрия, рентгенофлуоресцентная

спектрометрия. Отмечено, что сложный матричный состав исследуемых объектов создает серьезные проблемы при регистрации аналитического сигнала. Несмотря на возможность одновременного определения широкого круга элементов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ИСП-МС, одноэлементный ЭТААС метод позволяет анализировать твердые пробы и суспензии, что значительно упрощает процедуру и снижает время выполнения анализа.

Большой объем литературных данных по методикам ЭТААС анализа объектов окружающей среды систематизирован и сведен в таблицу, в которой приведены: определяемые экотоксиканты, фазовое состояние анализируемых объектов, используемые модификаторы матрицы. Автором показано, что для подготовки проб к ЭТААС анализу требуется время и агрессивные реагенты, которые потом попадают в окружающую среду. Сделан вывод о предпочтительном использовании суспензий при ЭТААС анализе природных и биологических объектов, поскольку это ведет к экономии времени и уменьшению объема агрессивных реактивов.

Автор подчеркивает, что основной проблемой метода ЭТААС при определении легколетучих элементов являются матричные влияния и потери на стадии пиролиза. Для устранения этих проблем обычно используют химические модификаторы (ХМ). Поэтому в литературном обзоре большое внимание уделено работам по применению ХМ в ЭТААС анализе. Дана классификация существующих ХМ по составу и времени действия. Подробно описаны ХМ на основе металлов платиновой группы (МПГ), никеля и нитрата магния. Показано, что МПГ являются наиболее эффективными и часто используемыми в качестве ХМ при определении легколетучих элементов в различных объектах. Описан механизм действия модификаторов на основе МПГ и обосновано, что основным условием эффективности их действия является формирование металлической фазы в графитовом атомизаторе. Активной формой ХМ на основе нитратов никеля, магния, редкоземельных элементов являются образующиеся в графитовом атомизаторе оксиды. Отмечено, что при ЭТААС анализе проб органического и неорганического состава наиболее широко применяют нитрат магния в смеси с палладием. В конце обзора сделан вывод о целесообразности использования менее дорогостоящих материалов, чем модификаторы на основе платиновых металлов, сформулированы цель и задача работы.

В экспериментальной части (глава 2) определены объекты исследования, оборудование, реактивы и материалы; методики квантовохимических расчетов и термодинамического моделирования процессов формирования железо- и кобальтсодержащих ХМ на основе активированного угля. Описаны способы синтеза железо- и кобальтсодержащих ХМ; проведения синхронного термического и атомно-

абсорбционного анализа; построения градуировочной зависимости; карбонизации образцов с высоким содержанием органической матрицы и методика ЭТААС определения As, Cd и Pb в объектах окружающей среды.

Глава 3. В этой главе представлены результаты квантовохимических расчетов и термодинамического моделирования. Предполагая, что активной формой химических модификаторов на основе МПГ является металл, была проведена оценка силы взаимодействия поверхности железа и кобальта с определяемыми элементами и обоснована возможность использования кобальта и железа как ХМ термостабилизирующего действия при ЭТААС определении легколетучих элементов. На основе результатов термодинамического моделирования автор пришел к заключению, что введение в состав ХМ активированного угля способствует восстановлению кобальта и железа на начальных стадиях температурной программы. Таким образом, полученные автором данные квантовохимических расчетов и термодинамического моделирования, свидетельствуют об эффективности предложенных ХМ для определения легколетучих элементов методом ЭТААС.

Подтверждение теоретических расчетов и оценка возможности использования железа и кобальт-содержащего активированного угля в качестве ХМ проведены методом синхронного термического анализа. Исследованы модификаторы, приготовленные двумя способами: механическая смесь и пропитка активированного угля нитратами этих металлов. По результатам синхронного термического анализа сделан вывод о том, что более выраженные термостабилизирующие свойства будут иметь смеси активированного угля с железом и кобальтом, приготовленные пропиткой растворами двухвалентных металлов. Это предположение подтверждено экспериментальными данными метода ЭТААС – кривыми пиролиза и атомизации легколетучих элементов. На основании полученных результатов, в дальнейшем при ЭТААС определении Cd, Pb и As в стандартных образцах автор использует ХМ, синтезированные вышеуказанным способом.

Теоретический прогноз о формировании на стадии высушивания металлических форм кобальта и железа, входящих в состав разработанных модификаторов, подтвержден равенством величин аналитических сигналов при использовании нескольких режимов нагрева. Кроме того, показано, что наклоны градуировочных графиков, построенных тремя способами: с добавкой ХМ и стандартного раствора к суспензии пробы; вариацией навесок суспензии пробы и добавкой ХМ к стандартному раствору, при ЭТААС определении аналитов значимо не отличаются. На этом основании автором сделан вывод о допустимости построения градуировочных графиков по стандартным растворам. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими

прогнозами и расчетами. Выполненные в этой главе расчеты и экспериментальные исследования определяют **научную новизну работы**.

Предложенная схема ЭТААС определения As, Cd и Pb в образцах окружающей среды продемонстрирована на анализе стандартных образцов природных объектов, результаты которого свидетельствуют о том, что по метрологическим характеристикам разработанная методика ЭТААС анализа не уступает аттестованным методикам, что характеризует **практическую значимость** выполненной работы.

В разделе **выводы** сформулированы основные результаты проведенных исследований.

По содержанию диссертации имеется несколько замечаний:

1. В разделе литературного обзора «Характеристика определяемых элементов» нет ни одной литературной ссылки, хотя автор приводит конкретные числовые данные, например, по процентному содержанию мышьяка в минералах.
2. Стр. 89. Таблица 5 озаглавлена «Эффективность термостабилизации кобальтсодержащего модификатора», но в ней представлены данные по железосодержащему модификатору.
3. Стр. 11. Утверждение «наряду с вышперечисленными методами (ИСП-АЭС и РФА), к многоэлементным методам анализа можно отнести вольтамперометрию...» не соответствует действительности.
4. Стр. 95, 96. В таблицах 8, 9 представлены результаты ЭТААС определения As, Cd и Pb в стандартных образцах с использованием синтезированных ХМ, которые подтверждают правильность разработанной методики. Тем не менее, было бы не лишним сопоставить результаты анализа реальных образцов, полученных по разработанной ЭТААС методике и независимыми методами, например, ИСП-АЭС или ИСП-МС методами.
5. Вывод 4. Отсутствуют метрологические характеристики разработанной методики.
6. В тексте диссертации встречается много неточностей и ошибок. Например:
 - 6.1. стр. 94. Подраздел 3.2.4 в экспериментальной части озаглавлен так: «*Схема ЭТААС определения Использование модификаторов анализа*» ?
 - 6.2. Нет единообразия в оформлении списка литературы – с [7] по [47] ссылки оформлены по одним правилам, с [48] по [206] - по другим.

Сделанные замечания не отражаются на общей высокой оценке работы. Основные результаты, выводы и рекомендации диссертационной работы Е.Ф. Галай обоснованы теоретически и подтверждены экспериментально. Структура и объем диссертационной

работы, выводы, опубликованные соискателем статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают положения, выносимые на защиту.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Евгения Федоровича Галай на тему «Электротермическое атомно-абсорбционное определение As, Cd и Pb в объектах окружающей среды по технике дозирования суспензий», является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной задачи определения легколетучих элементов в природных объектах методом ЭТААС, и полностью соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Е.Ф. Галай заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 - экология.

Официальный оппонент,
к.х.н., научный сотрудник
Аналитической лаборатории
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

«8» ноября 2018г.

Наталья Ивановна Петрова

проспект Академика Лаврентьева, 3
Новосибирск, 630090,
Тел.: +7 (383) 330 69 65
E-mail: petrova@niic.nsc.ru

Подпись к.х.н., Н.И. Петровой заверяю.
И.о. ученого секретаря ИНХ СО РАН, к.х.н.



Евгений Юрьевич Филатов