

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Романовского Константина Андреевича

на тему: “Электротермическое атомно-абсорбционное определение мышьяка и ртути в природных объектах с применением техники генерации паров” по специальности 02.00.02 – аналитическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

**Актуальность избранной темы.** Тема диссертации посвящена развитию электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) - одного из наиболее чувствительных аналитических методов определения следовых элементов. Известно, что при анализе многих объектов, например, природных вод и донных отложений на токсичные элементы, чувствительность и точность измерений резко ухудшаются из-за матричных влияний. Hg и As занимают особое место в ряду экологически значимых элементов в связи с трудностью их определения этим методом. Сложные пробы при непосредственной атомизации в графитовой печи создают сильное неселективное поглощение и подавляют абсорбционный сигнал атомов. Современные спектрометры не способны справиться с такими помехами. Поэтому диссертация связана с разработкой, исследованием и применением комбинированного способа атомизации, ослабляющего эти помехи за счет предварительной фотохимической генерации летучих соединений определяемых элементов в специальном реакторе и концентрирования их на новых сорбентах-модификаторах непосредственно в графитовой печи спектрометра.

Данная тема диссертации с акцентом на упомянутые трудные элементы - Hg и As, несомненно, является актуальной. В ее рамках делается попытка в полной мере использовать УФ-излучение для фотохимической реакции отделения паров аналита от матрицы, а затем реализовать возможности многокомпонентных сорбентов-модификаторов (Ir-ZrC-активированный уголь и WC-Ir-активированный уголь). В диссертации ставятся и решаются интересные для

аналитической химии задачи усовершенствования конструкции фотохимического генератора (ФХГ), оптимизации параметров его работы, синтеза новых сорбентов-модификаторов и изучения их свойств методами оптической атомной спектроскопии, электронной микроскопии, рентгеновской флуоресценции, электронной дифракции, а также термодинамического моделирования.

В диссертации защищается четыре положения.

**Первое положение** касается результатов исследований по разработке оригинального высокоэффективного ФХГ летучих производных элементов. Оно интересно тем, что в предложенной и запатентованной диссертантом конструкции минимизируются потери УФ-излучения, т. к. анализируемый раствор напрямую контактирует с лампой, в то время как в аналогах используется дополнительная трубка для прокачки анализируемого раствора. Кроме того, в предложенном ФХГ раствор омывает лампу тонким слоем 0,45 мм, что обеспечивает хорошее проникновение УФ-излучения в него. За счет этого достигнуто повышение аналитического сигнала ртути в 1,7 раз по сравнению с известными аналогами. Это положение обосновано экспериментально.

**Второе положение** охватывает результаты исследований по оптимизации условий фотохимической генерации/отгонки летучих соединений Hg и As. Показано, что: 1) в предложенном ФХГ необходимое перемешивание достигается с использованием 3 штуцеров ввода и 3 штуцера вывода раствора; 2) для генерации оптимальны в качестве реагентов соответственно муравьиная и уксусная кислоты с концентрацией 20 % (об.), скорость потока инертного газа 250 мл/мин, поток пробы 4,0 мл/мин для Hg и 2,0 мл/мин для As. В результате эффективность разработанного диссертантом ФХГ более чем в 1,5 раза превосходит эффективность аналога при генерации паров ртути. Данное защищаемое положение можно считать вполне обоснованным.

**Третье защищаемое положение** касается обоснования выбора сорбентов-модификаторов для концентрирования As и Hg в ЭТААС. Согласно термодинамическим расчетам, после термической обработки исходных

компонентов состав сорбента-модификатора на поверхности ГП должен быть представлен комбинацией металлический иридий–карбид циркония–углерод. В этой системе на стенке графитовой печи с пироуглеродным покрытием образуются субмикронные частицы карбида  $ZrC$  и наночастицы (5–10 нм) сплава  $Zr_xIr_y$  переменного состава. В системе  $WC-Ir-AU$  также образуются субмикронные частицы  $\alpha-W_2C$  и наночастицы 5–10 нм сплава  $W-Ir$  с атомным отношением  $W:Ir \approx 1:2$ .

Активированный уголь способствует уменьшению размеров частиц карбида с нескольких сотен нанометров до 20–50 нм и их более равномерному распределению на поверхности печи.

Смешанные сорбенты-модификаторы  $Ir-WC-AU$  и  $Ir-ZrC-AU$  позволяют поднять температуру для атомизации  $As$  до 2250 °С в перманентном режиме их использования.

Это положение основано на теоретическом понимании термодинамики протекающих в печи процессов, а также электронно-микроскопическом исследовании продуктов синтеза модификаторов с микрорентгеновским анализом, и представляется надежно обоснованным.

Для обеспечения эффективного улавливания арсина и триметиларсина массы вносимых металлов модификатора должны быть 200 - 500 мкг, а время концентрирования 30 - 120 с. При концентрировании  $Hg$  оптимальные температуры атомизации для модификаторов из  $Au$ ,  $Ir$ ,  $Pd$  и  $Pt$  составляют 650, 600, 1000 и 700 °С соответственно, а накопление наиболее эффективно при комнатной температуре на  $Au$ . Все эти результаты не вызывают сомнения, так как получены на атомно-абсорбционном спектрометре в стандартном режиме его использования.

**Четвертое положение** утверждает новые аналитические схемы для ЭТААС-определения  $As$  и  $Hg$  в природных объектах (воде и донных отложениях) с химической и фотохимической генерацией летучих производных элементов. Так при времени концентрирования 120 с и скорости подачи пробы 4,0 мл/мин холостой сигнал ртути - 0,011 единиц, диапазон линейности градуировочного

графика 0,1–2 мкг/л, концентрационный и абсолютный пределы обнаружения – 16 нг/л и 0,13 нг соответственно.

Установлено отсутствие фотохимической генерации триметиларсина из пятивалентной формы As. Данный факт пригоден для селективного определения As (III) в питьевой воде с использованием фотохимической генерации. Суммарное содержание As определяется с генерацией арсина и концентрированием в печи. При времени накопления 2 мин предел обнаружения по схеме ФХГ, рассчитанный по 3s-критерию, составил 31 нг/л, характеристическая масса при измерении интегральной абсорбции – 41 пг. Эффективность процесса генерации и концентрирования триметиларсина - 40 %. Градуировочная зависимость по схеме с химической генерацией с тетрагидроборатом линейна в диапазоне 0,05–0,8 мкг/л. Предел обнаружения по 3s-критерию составил 5 нг/л. Эти сведения обоснованы диссертантом проведенным анализом сертифицированных образцов воды и донных отложений.

**Достоверность результатов работы обеспечена:**

- применением атомно-абсорбционных и эмиссионных спектрометров, внесенных в государственный реестр средств измерений;
- применением государственных стандартных образцов анализируемых веществ и растворов элементов.

**Научная новизна диссертации**, с одной стороны, подтверждается публикацией результатов диссертации в авторитетных научных журналах, таких как «Аналитика и контроль», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» и других, а, с другой стороны, двумя патентами на изобретения.

Новизна, во-первых, связана с оригинальностью схемы ЭТААС-определения Hg и As с запатентованной фотохимической генерацией/отгонкой газообразных соединений этих элементов. Во-вторых, новизной обладают результаты изучения новых вольфрам-, цирконий- и иридийсодержащих сорбентов-модификаторов на основе АУ для концентрирования Hg и As и последующей электротермической атомизации.

Несмотря на то, что техника химической и фотохимической генерации летучих компонентов аналита с улавливанием в графитовой печи на модификаторе стала развиваться задолго до начала научной деятельности диссертанта, о чем исчерпывающе доложено в первой обзорной главе, он правильно уловил скрытые возможности для развития этого аналитического метода и улучшил его метрологические характеристики. Это позволило сделать содержательные выводы относительно процессов генерации Hg- и As-содержащих паров под действием УФ-излучения. Например, показано, что эта реакция селективна к валентности As. Новизной обладают также результаты диссертации, полученные с помощью электронной микроскопии, по влиянию АУ на состав и дисперсность сорбентов-модификаторов, синтезированных в графитовом атомизаторе.

**Значимость для науки и практики**, полученных автором результатов, заключается в том, что он экспериментально установил закономерности концентрирования и атомизации паров арсина, триметиларсина и Hg в атомизаторе с наиболее эффективными на сегодняшний день сорбентами-модификаторами перманентного действия. Достиг предельной эффективности фотохимического генератора летучих производных Hg и As.

С этим трудно поспорить, поскольку в диссертации заложена основательная научная база для понимания функционирования ЭТААС в комбинации с ФХГ. Что касается развития аналитической химии в части использования атомной спектроскопии, то повышение относительной чувствительности, точности, правильности и производительности измерений, их приближение к теоретически предельным значениям, несомненно, является научным достижением.

Практическая значимость полученных результатов убедительно подтверждается результатами анализа реальных объектов по разработанным диссертантом схемам. Их выигрышной стороной является реализуемость во многих рутинных лабораториях экологического и санитарного контроля, испытывающих известные трудности с определением Hg и As. Таким образом, в

целом результаты диссертации для науки и практики достаточно значимы, и это не вызывает сомнения.

Результаты и выводы диссертации применимы в области атомно-абсорбционного приборостроения для проектирования более эффективных атомизаторов с ФХГ на основе полученных автором патентов на изобретения и в лабораториях, занятых исследованием состава веществ и материалов.

**Структура диссертации.** Диссертация начинается с литературного обзора техники генерации паров в аналитической атомной спектрометрии. Проведен анализ и систематизация данных по фотохимической генерации паров Hg и летучих соединений As. Рассмотрены вопросы электротермического атомно-абсорбционного определения As и Hg с использованием сорбентов-модификаторов для концентрирования летучих производных этих элементов. Обосновывается актуальность выбранной темы.

Во второй главе приведен перечень использованных материалов, реактивов и оборудования, а также описаны методики проведения экспериментальных и теоретических исследований.

В третьей главе представлены результаты исследований и их обсуждение в последовательности: оптимизация ФХГ; термодинамическое моделирование синтеза сорбентов-модификаторов; электронно-микроскопические исследования сорбентов-модификаторов; оптимизация режимов концентрирования в графитовой печи, атомизации и измерения; аналитические характеристики и применение.

Таким образом, материал диссертации логично изложен и выглядит законченным исследованием.

В целом диссертация аккуратно оформлена, написана грамотно в современном научном стиле. Она свидетельствует о том, что диссертант для решения поставленной задачи выполнил большую и разноплановую исследовательскую работу с использованием комплекса сложной научной аппаратуры, а также программного обеспечения. Примененные им подходы и полученные результаты свидетельствуют о профессиональной зрелости

соискателя как научного работника. Автореферат по содержанию соответствует диссертации.

### **Замечания по диссертации.**

1) Не указана длина излучающей части корпуса УФ-лампы в разработанном автором фотохимическом генераторе.

2) На стр. 68 написано «Как видно из данных табл. 7, параметр увеличения аналитического сигнала ртути при использовании разработанного фотохимического генератора более чем в 1,5 раза превосходит параметр увеличения чувствительности при использовании аналога». Однако подобных данных для мышьяка не приведено. Возникает вопрос, насколько правомерно вывод для ртути автоматически переносить на мышьяк, поскольку в диссертации заявляется, что генератор высокоэффективен для обоих элементов?

3) На стр. 81 написано «холостой сигнал составил 0,011 единиц», но не указано, каких единиц, амплитудных или интегральных?

4) На стр. 81 показано, что степень извлечения ртути из речной и морской воды составляет 90%, а из образца донных отложений 99%. В диссертации не объяснено, чем обусловлена наблюдаемая разница в извлечении ртути?

5) Вывод №3 содержит результат «Метод термодинамического моделирования спрогнозировал формирование в графитовой печи тугоплавких карбидов вольфрама и циркония, а также металлического иридия». Во-первых, в отрыве от контекста он выглядит банальным. Давно известно, что вольфрам и цирконий являются карбидообразующими элементами, а иридий нет. Во-вторых, в параграфах 2.4 и 3.2, где описаны условия и результаты моделирования, вообще нет упоминания о вольфраме.

6) В автореферате и диссертации имеется терминологическая неточность – на осях графиков и в таблицах используется термин «абсорбция». Правильно – «абсорбционность».

Эти замечания требуют комментария, но не умаляют положительного впечатления и значимости диссертационного исследования в целом.

Таким образом, диссертация Романовского К.А. на соискание ученой степени кандидата наук является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи - электротермического атомно-абсорбционного определения мышьяка и ртути в природных объектах с применением техники генерации паров, имеющей существенное значение для специальности 02.00.02 - Аналитическая химия.

Диссертационная работа Романовского К.А. полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Романовский Константин Андреевич вполне заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия.

Официальный оппонент,

доцент кафедры общей физики Казанского федерального университета (ФГАОУВО КФУ), кандидат физико-математических наук, доцент



Захаров Юрий Анатольевич

27 ноября 2015 г.

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Телефон: 89053193670, 88432337364

e-mail: yuri.zakharov@kpfu.ru

phys.dep@kpfu.ru

*Подпись заложено  
случ. по УМР Физика Р.А.*

