

«УТВЕРЖДАЮ»

Вр.И.О. директора ФГБУН Института
неорганической химии им. А. В. Николаева
СО РАН, ФГК-РАН, д.х.н., профессор

В. П Федин

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Романовского К. А. на тему
«Электротермическое атомно-абсорбционное определение мышьяка и ртути
в природных объектах с применением техники генерации паров»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТА ААС) находит широкое применение в практике анализа объектов различной природы благодаря высокой чувствительности и малому расходу пробы. Для ряда элементов пределы обнаружения методом ЭТА ААС соответствуют концентрациям на уровне мкг/л и даже ниже. Тем не менее, имеется резерв для повышения чувствительности при введении в атомизатор аналита в газообразном состоянии за счет повышения коэффициента использования образца. Кроме того, при реализации подобного подхода снижаются матричные эффекты, создается возможность для *in-situ* концентрирования определяемого элемента, а в отдельных случаях - и для определения его химических форм. Поэтому развитие в данном направлении метода ЭТА-ААС является актуальной задачей

Диссертационная работа Романовского К. А. посвящена разработке схемы ЭТА-ААС определения элементов в сочетании с генерацией их летучих производных. В рамках поставленной цели автор решает ряд задач, связанных созданием установки для фотохимической генерации летучих производных мышьяка и ртути, оптимизацией условий данного процесса, выбором сорбентов-модификаторов для концентрирования аналитов и изучению закономерностей концентрирования паров арсина, триметиларсина и элементарной ртути. В качестве объектов анализа выбраны природные воды и донные отложения, для которых определение ртути и мышьяка имеет важное значение для экологического мониторинга и надзора.

Объем и структура диссертации

Работа, изложенная на **114** страницах, состоит из введения, трех глав, заключения списка литературных источников, насчитывающего **178** наименований, включает **11** таблиц, 30 рисунков и 3 приложения.

В литературном обзоре систематизированы имеющиеся данные по фотохимической генерации паров ртути и летучих производных мышьяка. Обсуждаются технические особенности фотохимической генерации, предполагаемый механизм реакции, а также варианты конструкций фотохимических реакторов, способы оптимизации условий проведения процесса путем выбора состава и концентрации реагента (низкомолекулярного органического соединения) для фотохимической генерации, времени реакции и скорости потока вспомогательного инертного газа.

На основе критического обзора литературных данных автор приходит к заключению о возможности и необходимости дальнейшего усовершенствования конструкции фотохимических реакторов для повышения эффективности генерации летучих соединений. Кроме того на основе обобщения данных по применяемым сорбентам-модификаторам для концентрирования арсина и паров ртути сделан вывод о перспективности изучения свойств термически устойчивых сорбентов-модификаторов на основе активированного угля для концентрирования арсина и триметиларсина, а также традиционно используемых Au, Pd, Ir и Pt для концентрирования фотохимически полученных паров ртути.

В экспериментальной части описаны применяемые материалы, реактивы и оборудование, а также режимы работы спектрометров, измерительные схемы и методики экспериментов. Исследования проводились с использованием современных атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного спектрометров. Для электронно-микроскопических исследований применяли мощные растровый и просвечивающий электронные микроскопы с приставками для элементного анализа. При апробации аналитической схемы использован аттестованный стандартный образец, что позволило оценить правильность проводимых измерений. Важно, что для изготовления фотохимического генератора использовали доступные устройства и материалы (ртутную газоразрядную лампу, перистальтические насосы, фторопластовый пруток, силиконовую резину и т.п.). Достаточно подробно изложены методики проведения экспериментов и процедура подготовки проб к анализу. Измерительные схемы хорошо иллюстрированы графически. Приведен чертеж использованного фотохимического реактора.

В третьей главе представлены результаты исследований по оптимизации режимов

работы фотохимического генератора (ФХГ), на основании которых автор принимает техническое решение относительно числа каналов ввода и вывода смеси анализируемого раствора и вспомогательного инертного газа в фотохимический реактор, обеспечивающего наилучшее перемешивание смеси и максимальный выход летучих производных. Выбор реагентов для ФХГ производился на основании опубликованных в литературе данных, а их концентрации, скорости потоков вспомогательного инертного газа, а также скорости потока пробы выбирали на основании экспериментальных данных применительно к предложенной автором схеме проведения анализа. Используемые в работе сорбенты-модификаторы для концентрирования летучих соединений мышьяка и ртути оценивали как с точки зрения эффективности сорбции, так и с позиции термической стабильности при условии формирования максимального и воспроизводимого аналитического сигнала. В процессе оптимизации режимов концентрирования арсина и метиларсина на сорбентах-модификаторах показано, что наилучший результат для арсина достигается при использовании У-1г-(активированный уголь) и 7г-1г-(активированный уголь), а для метиларсина - при использовании карбида вольфрама, полученного в присутствии активированного угля. При концентрировании фотохимически генерированных паров ртути автором проведено сравнение известных модификаторов - золота, иридия, палладия и платины, в результате которого предпочтение было отдано золоту.

В заключительной части диссертации представлены результаты апробации разработанных схем для определения мышьяка и ртути в образцах природного происхождения, в том числе с применением стандартного образца состава донных отложений для ртути. Проведена оценка пределов обнаружения для этих элементов.

Новизна исследований и полученных результатов

Соискателем произведен детальный анализ опубликованных в литературе данных по генерации летучих производных мышьяка и ртути, в результате критического осмысления которых была предложена новая оригинальная схема сочетания ЭТА-ААС и фотохимической генерации газообразных соединений элементов, в основе которой - прямой контакт анализируемого раствора и УФ-излучателя.

Важным элементом новизны диссертационной работы является тщательное изучение свойств новых сорбентов-модификаторов на основе активированного угля, содержащих иридий, вольфрам и цирконий, для концентрирования и ЭТА ААС определения ртути и мышьяка в растворах. Исследование их структуры и состава проведено с использованием электронной микроскопии и локального элементного анализа, а также методов термодинамического моделирования. Следует отметить, что диссертантом впервые

показана возможность концентрирования триметиларсина в графитовой печи атомно-абсорбционного спектрометра, а также проведено сравнение модификаторов, для концентрирования паров ртути после их фотохимической генерации. Заслуживает внимания предложенный соискателем оригинальный подход, основанный на сочетании фотохимической и химической генерации для определения мышьяка (III) и мышьяка (V) в природных водах.

Достоверность основных результатов

Представленные в диссертационной работе аналитический обзор, экспериментальная часть, результаты исследований, их обсуждение и обоснование выводов выполнены на высоком научно-методическом уровне. Применяемые физико-химические методы исследования и оборудование вполне соответствуют поставленной цели и задачам, которые решены в полном объеме.

Объем проведенных исследований достаточен для обоснования положений, выносимым на защиту.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе

Выносимые на защиту положения не вызывают возражений, содержат элементы научной новизны, обоснованы теоретически и подтверждены экспериментально. Выводы по диссертации находятся в соответствии с ее содержанием, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат опубликованным в литературе данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Результаты исследований по генерации летучих производных элементов с использованием ФХР высокой эффективности вносят существенный вклад в развитие аналитической химии легколетучих и гидридообразующих элементов. Сформулированные ранее в литературе стратегии повышения эффективности ФХР за счет снижения эффектов поглощения, отражения и рассеяния ультрафиолетового излучения, а также за счет облучения тонкого слоя анализируемого раствора реализованы автором новым оригинальным способом. Предложенный ФХР доступен для широкого круга аналитических лабораторий. Полученные соискателем данные по оптимизации режимов фотохимической генерации могут быть использованы не только для метода ААС, но и для других методов атомной спектроскопии. Результаты исследований открывают новые направления в области высокоэффективной фотохимической генерации для дальнейшего усовершенствования конструкции ФХР, а также расширения круга определяемых элементов и объектов анализа. Разработанные аналитические схемы могут быть использованы в других аналитических лабораториях для высокочувствительного определения ртути и мышьяка в природной воде и донных отложениях.

По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в числе которых 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 2 патента. Результаты работы были представлены на 5 конференциях различного уровня.

Оформление автореферата и диссертации соответствует требованиям ВАК. Автореферат вполне отражает содержание диссертации.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Разработанные соискателем схемы определения мышьяка и ртути в природной воде и донных отложениях характеризуются высокой чувствительностью определения аналитов. Они могут быть применены в различных лабораториях элементного анализа при определении элементов в природных объектах, в том числе при сочетании техники фотохимической генерации с другими методами атомной спектromетрии (ИСП-МС, ИСП-АЭС, АФС и др.). Схемы представляют научный интерес с точки зрения дальнейшего развития данного направления - технологии фотохимической генерации летучих производных элементов в аналитической химии, т. к. из результатов работы логично следует необходимость дальнейшего повышения эффективности фотохимической генерации за счет использования более мощных источников ультрафиолетового излучения и совершенствования ФХР.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В чем существенное отличие конструкции фотохимического реактора, разработанного соискателем (рис.13) и описанного в литературе [166] аналога?

2. Почему для сравнения эффективности разработанного фотохимического генератора и его аналога применяли атомно-эмиссионную спектromетрию с индуктивно связанной плазмой?

3. Как выбирали температурную программу ЭТА, приведенную на стр. 53?

4. Процедура подготовки проб природной (речной и морской) воды к анализу (стр.62) включает стадию разбавления. Для чего нужно разбавление, ведь процесс генерации летучего соединения предусматривает отделение аналита от основы. О каких матричных влияниях идет речь?

5. Утверждение на стр.67 о том, что повышение скорости подачи пробы в реактор приводит к падению величины аналитического сигнала, не согласуется с результатами, представленными на рис. 16.

6. Возможно ли, чтобы при диапазоне линейности (0,1 - 2,0 мкг/л) градуировочного графика для ртути предел обнаружения соответствовал концентрации 0,016 мкг/л?

Сделанные замечания не отражаются на общей высокой оценке работы. Все

основные результаты, выводы и рекомендации рецензируемой работы Романовского К. А. обоснованы теоретически и экспериментально. Структура и объем диссертационной работы, выводы, опубликованные соискателем статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают положения, выносимые на защиту.

На основании изложенного считаем, что диссертационная работа Романовского К.А. на тему «Электротермическое атомно-абсорбционное определение мышьяка и ртути в природных объектах с применением техники генерации паров», является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании семинара Отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН (протокол № 716 от 20 ноября 2015 г.).

Старший научный сотрудник, д.х.н
доцент



О.В. Шуваева

Заместитель директора по науке ИНХ
им. А. В. Николаева СО РАН,
д.т.н, профессор



А. И. Сапрыкин

630090 Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

E-mail: niic@niic.nsc.ru

Подпись О.В. Шуваевой и А.И. Сапрыкина
заверяю _____
Ученый секретарь ИНХ СО РАН