

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.16
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 20.12.2017 №4

О присуждении Галай Евгению Федоровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электротермическое атомно-абсорбционное определение As, Cd, и Pb в объектах окружающей среды по технике дозирования суспензий» по специальности 03.02.08 – экология (химические науки) принята к защите 12 октября 2018 (протокол № 2) диссертационным советом Д 212.101.16 созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании № 420-368 от 14.03.2008 г, о подтверждении полномочий № 714/НК от 02.11.2012 г.

Соискатель Галай Евгений Федорович, 1991 года рождения, в 2014 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» по специальности «Стандартизация и сертификация»; в 2018 году окончил очную аспирантуру на кафедре аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»; на момент защиты работает инженером-исследователем в УНПК «Аналит» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии факультета химии и высоких технологий федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, Бурылин Михаил Юрьевич, профессор, профессор кафедры аналитической химии факультета химии и высоких технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Цизин Григорий Ильич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО "Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова";

Петрова Наталья Ивановна, кандидат химических наук, научный сотрудник аналитической лаборатории Института неорганической химии им. Николаева СО РАН,
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» в своем положительном заключении, подписанном научным руководителем института профессором, доктором физико-математических наук Пархоменко Ю.Н., указала, что диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, п.п. 9–14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени по специальности 03.02.08 – экология (химические науки).

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, все по теме диссертации, в том числе 3 статьи, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, в которых автором приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований по изучению и разработке схем электротермического атомно-абсорбционного определения токсичных элементов (As, Cd и Pb) в объектах окружающей среды.

Наиболее значимыми опубликованными работами являются:

1. Burylin M.Yu., Malykhin S.E., Galai E.F. "Development and Properties of Iron-Containing Chemical Modifier Based on Activated Carbon for Electrothermal Atomic Absorption Determination of Volatile Elements". *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. No. 14. P. 1409–1416.

2. Бурылин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. // Разработка и свойства железосодержащего химического модификатора для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. М.: 2015. № 4. С. 5-11.

3. Бурылин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. // Обоснование эффективности кобальтсодержащего модификатора матрицы на основе активного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // Журнал аналитической химии. М.: 2015, том 70, № 4, с. 457–465.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы.

В отзыве кандидата физико-химических наук, доцента, доцента кафедры общей физики Казанского федерального университета **Ю.А. Захарова** имеются 2 замечания: 1. В автореферате не указана рецептура приготовления модификаторов для атомно-абсорбционного анализа проб. 2. Выдвинутая по кривым термического анализа рабочая гипотеза о низкотемпературном (порядка 100°C) восстановлении соединений железа и кобальта до металла подтверждена лишь косвенно стабилизацией абсорбционных сигналов определяемых элементов. Хотелось бы, прямых доказательств этого факта, например, с помощью электронной микроскопии или других инструментальных методов обнаружения металлических фаз железа и кобальта.

В отзыве доктора химических наук, доцента, профессора кафедры аналитической химии и химической экологии Института Химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского **С.Ю. Доронина** имеются 2 замечания: 1. В работе не удалось найти обоснование выбора в качестве определяемых легколетучих элементов – As, Cd, Pb. 2. В последней части автореферата (стр. 21) говорится о полученных метрологических характеристиках разработанных методик ЭТААС анализа с

применением кобальт- и железосодержащих химических модификаторов, однако они не представлены в автореферате.

В отзыве **А.Ш. Рамазанова**, доктора химических наук, профессора по кафедре аналитической химии, заведующего кафедрой аналитической и фармацевтической химии Дагестанского государственного университета имеется одно замечание (вопрос): Каково время жизни графитовых кювет с использованием данных модификаторов на основе активированного угля и без него?

В отзыве доктора химических наук, главного научного сотрудника Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук **И.В. Кубраковой** имеются следующие замечания: 1. Основной проблемой при определении оксидообразующих элементов (в частности, As, Pb, Cd) является не полная атомизация их устойчивых молекулярных форм, в первую очередь, оксидов, улетучивающихся при низких температурах. Характерным примером восстанавливающего модифицирующего агента является аскорбиновая кислота, эффективно используемая при ЭТААС определении свинца. Из автореферата роль процессов восстановления аналитов не вполне ясна. 2. Регистрация абсорбционных сигналов и расчет характеристических масс проводили по высоте пика, которая сильно зависит от температуры, а также матричного состава пробы. Более корректным было бы использование интегральной регистрации сигналов. 3. На рис.5 автореферата не понятно происхождение максимума на кривой термообработки № 11. 4. Разработанные методики предназначены для массового анализа объектов окружающей среды. В связи с этим возникают практические вопросы. Каковы способы стабилизации используемых суспензий? Каково время проведения анализа серии (10-15) проб? Как часто необходимо проводить очистку атомизатора, например, при анализе почв?

В отзыве доктора технических наук, главного научного сотрудника ЦКП «Геодинамика и геохронология» **А.Г. Ревенко** имеются следующие замечания: 1. Отсутствует сравнительная оценка эффективности новых модификаторов по сравнению с другими, которые используются в ЭТГА, например, на основе циркония и иридия, или других традиционных ХМ на основе благородных металлов. 2. В табл. 3-4 (стр.20) не приведены результаты определения As в образцах СДПС-1 и СКР-1, отсутствуют как экспериментальные, так и

аттестованные данные. С чем это связано? Содержание мышьяка в этих стандартных образцах определено (Стандартные образцы состава природных сред/ Лонцих С.В., Петров Л.Л.–Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. – 277 с.; <https://kazinmetr.kz/bd/reestr/utsossvm/72778/>). Из результатов, приведённых в табл. 3-4, следует, что методом ЭТГА с применением железо- и кобальтсодержащих ХМ были проанализированы три типа природных объектов, в которых определялось содержание As, Cd, Pb. Для образца ОСО 10-183-2012 «водоросли морские» представлены аналитические данные по трем определяемым элементам, для образцов почв СДПС-1 и СКР-1 – только по Cd и Pb. Проверку предложенной схемы анализа стандартных образцов и реальных природных объектов целесообразно было бы дополнить результатами определения мышьяка, полученными по исследуемой методике. 3. Отсутствуют результаты статистической обработки данных: не ясно по какой выборке проводилась оценка доверительного интервала и какие параметры, кроме этого, рассчитывались.

В отзывах доктора химических наук, профессора, профессора кафедры химии Липецкого государственного технического университета **Т.Н. Ермолаевой**, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физики и химии Уральского государственного экономического университета **Н.Ю. Стожко**, доктора физико-математических наук, профессора, ведущего научного сотрудника Института токсикологии Федерального медико-биологического агентства России **А.А. Ганеева** замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области научных исследований, выполненными соискателем, и подтверждается сферой их профессиональной деятельности, наличием публикаций в данной сфере, в том числе профильных монографий и статей в соответствующих рецензируемых журналах, а также их согласием выступить в качестве ведущей организации и официальных оппонентов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны:

– методики ЭТААС определения легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в суспензиях растительных материалов и почвах с железом- и кобальтсодержащими химическими модификаторами.

Предложены:

- новые химические модификаторы для целей ЭТААС анализа объектов окружающей среды;
- комплексная схема ЭТААС определения As, Cd, Pb в растительных материалах и почвах с использованием разработанных железом- и кобальтсодержащих химических модификаторов.

Доказана:

- высокая степень термической стабилизации аналитов (As, Se, Sb, Pb и Cd) железом- и кобальтсодержащими химическими модификаторами на основе активированного угля;
- возможность применения суспензий разработанных модификаторов для ЭТААС определения As, Cd и Pb в объектах окружающей среды с дозированием суспензий проб;
- отсутствие кинетических ограничений при низкотемпературном формировании металлической фазы железа и кобальта в разработанных химических модификаторах.

Введены

- квантовохимический подход оценки энергетики взаимодействия атомов определяемых элементов и металлической поверхности синтезированных химических модификаторов, а также структуры формируемых при этом систем;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

Доказана

- связь между энергией хемосорбции атомов определяемых элементов металлической поверхностью Pd, Co и Fe и их термической стабилизацией в графитовой печи электротермического атомизатора;
- возможность формирования металлической фазы железа и кобальта из химических модификаторов в присутствии активированного угля в ходе низкотемпературной обработки в графитовой печи атомизатора;
- термостабилизирующая эффективность химических модификаторов;

– возможность создания методик определения элементов-токсикантов методом ЭТААС с применением разработанных химических модификаторов на основе активированного угля и дозирования суспензий проб.

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы квантовохимические методы расчета структур и энергетики взаимодействий, термодинамическое моделирование термохимических процессов в графитовой печи электротермического атомизатора, методы термического анализа и электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.

Изложены:

– теоретическое обоснование термостабилизирующей эффективности металлических форм железа и кобальта при ЭТААС определении легколетучих элементов;

– результаты квантовохимических расчетов энергий связывания легколетучих элементов (As, Se, Sb, Cd, Pb) металлическими поверхностями Pd, Fe и Co;

– результаты термодинамического моделирования термохимических процессов трансформации различных исходных компонентов смесей железо- и кобальтсодержащих химических модификаторов, обоснования выбранных составов;

Раскрыты:

– особенности взаимодействия при проведении ЭТААС анализа определяемых элементов с химическими модификаторами на основе солей металлов;

– закономерности формирования металлической фазы разработанных химических модификаторов в графитовой печи электротермического атомизатора в присутствии активированного угля;

– модифицирующая эффективность разработанных химических модификаторов и необходимые условия ее реализации при ЭТААС определении легколетучих элементов;

Изучены:

– современные методы обеспечения экоаналитического мониторинга объектов окружающей среды при контроле содержания элементов-токсикантов;

– подходы химической модификации и механизмы термической стабилизации легколетучих элементов в графитовой печи при их определении методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии;

– термохимические процессы взаимодействия компонентов химических модификаторов в ходе отработки температурной программы атомизатора (до 1000 °С)

– закономерности формирования аналитических сигналов элементов (As, Cd, Pb, Se, Sb) при их ЭТААС определении в растворах и суспензиях растительных материалов (морские водоросли) и почвах, в том числе с применением химических модификаторов;

проведена модернизация схемы электротермического атомно-абсорбционного определения элементов-токсикантов в растительных материалах (морские водоросли) и почвах с применением химических модификаторов на основе активированного угля и дозирования суспензий проб.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработаны

– экологически безопасная схема ЭТААС определения As, Cd и Pb в морских водорослях и почвах с использованием железо- и кобальтсодержащих химических модификаторов с дозированием суспензий проб;

– новые химические модификаторы на основе активированного угля (железо- и кобальтсодержащие), не уступающие эффективности термической стабилизации легколетучих элементов при их определении методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии.

Определены

– оптимальные температуры стадий температурных программ ЭТААС определения As, Se, Sb, Cd, Pb при дозировании водных растворов элементов и суспензий исследуемых проб в присутствии новых химических модификаторов на основе активированного угля;

– метрологические характеристики разработанных методик ЭТААС определения As, Cd, Pb в суспензиях морских водорослей и почв с использованием

железо- и кобальтсодержащих химических модификаторов на основе активированного угля.

Созданы

– аналитические схемы ЭТААС определения элементов без деструкции анализируемых проб и перевода их в раствор, снижающие риск загрязнения проб, сокращающие время анализа;

- условия синтеза химических модификаторов на основе солей железа и кобальта, основанные на низкотемпературном восстановлении активных компонентов модификатора и определяемых элементов за счет восстановительных свойств активированного угля и оптимального выбора исходных соединений металлов-модификаторов;

Представлены

– методические рекомендации для разработки схем ЭТААС определения элементов-токсикантов в суспензиях объектов окружающей среды с применением модификаторов на основе активированного угля.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием сертифицированного и поверенного научного оборудования, а также стандартных веществ.

Теория построена на квантовохимических расчетах энергий связывания легколетучих элементов (As, Se, Sb, Cd, Pb) металлическими поверхностями Pd, Fe и Co и термодинамическом моделировании термохимических процессов для обоснования модифицирующей эффективности разработанных химических модификаторов при ЭТААС определении легколетучих элементов в объектах окружающей среды.

Идея базируется на современных трактовках теории и практики метода атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа объектов окружающей среды.

Использовано сравнение авторских и литературных данных, полученных ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике.

Установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами независимых источников по тематике, относящейся к области разработки новых

химических модификаторов и схем определения элементов-токсикантов в растворах и суспензиях проб.

Использованы современные методики сбора и обработки литературных и экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах подготовки диссертации; получении исходных экспериментальных данных, их обработке, обсуждении и интерпретации; апробации результатов исследования, подготовке публикаций по выполненной работе.

На заседании 20 декабря 2018 года диссертационный совет принял решение присудить Галай Е.Ф. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвующих в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 16, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

д-р хим. наук, профессор



З.А. Темердашев

Ученый секретарь диссертационного совета,
канд. хим. наук, доцент

Н.В. Киселева

20.12.2018