

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Штин Татьяны Николаевны

«Определение кремния в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

На отзыв представлены:

– диссертационная работа, состоящая из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 222 библиографических ссылки. Работа изложена на 285 страницах, содержит 34 рисунка, 21 таблицу и 2 приложения. По результатам исследования опубликовано 15 научных работ, из них три в рецензируемых научных журналах, входящих в международную базу Scopus, два патента РФ, десять в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций, симпозиуме.

– автореферат диссертации с общей характеристикой работы, кратким изложением основного содержания и результатов исследования.

В литературном обзоре (41 стр.) показана роль кремния и его соединений в природной среде.

Актуальность темы диссертации

В работе рассмотрены наиболее распространенные методы определения кремния и его соединений в воде и водных растворах, включая визуально-колориметрический, молекулярную абсорбционную и люминесцентную спектроскопию, метод вольтамперометрии, а также методы атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации; атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Рассмотрены различные состояния кремния в природной поверхностной воде, процесс диссоциации кремниевой кислоты от величины pH и общей минерализации воды, содержание кремния в различных источниках минеральных вод и, наконец, в каких количествах кремний присутствует в живых организмах и какую играет роль в протекании важных физиологических процессов.

ПДК кремния в воде составляет 25 мг/дм³ при общей жесткости до 2,5 мг-экв/дм³ и 20 мг/дм³ в воде с общей жесткостью более 2,5 мг-экв/дм³. По санитарно-токсикологическому показателю кремний относится к высокоопасному веществу.

Количественное определение кремния в питьевой, природной, сточной воде и в атмосферных осадках Татьяна Николаевна условно разделила на две группы:

1. Методы атомной спектроскопии, основанные на определении элементного состава вещества по оптическим спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы;
2. Методы молекулярной абсорбционной спектрометрии в видимой области спектра, основанные на измерении поглощения света, возникающего вследствие образования продуктов химических реакций.

Автором приведено сравнение стандартизованных методов (табл. 1.4) определения кремния в воде и в водных растворах с методами, опубликованными в научных журналах по определяемым концентрациям, точности определения и возможным ограничениям.

Сравнение проведено по 7 методам определения кремния в различных образцах с указанием преимуществ или недостатков того или иного метода. Однако, Татьяна Николаевна отмечает, что проблема определения полиорганосилоксанов в воде остается на сегодняшний день нерешенной. В связи с этим автор предлагает разработку методик определения кремния в растворах со сложными матрицами НИ-ВР-ЭТААС (непрерывный источник высокого разрешения электрохимической атомно-абсорбционной спектрометрии). Последний открывает совершенно новые возможности в современной аналитической химии для проведения исследовательских работ, в том числе, для контроля за содержанием кремния в воде и водных объектах. Именно это и стало целью диссертационной работы Татьяны Николаевны Штин по изучению влияния матричных компонентов, содержащихся в водных объектах физико-химическими методами, при количественном химическом анализе кремния и создание новых методик определения растворенных и коллоидных форм кремния в виде полиорганосилоксанов в различных типах вод методом НИ-ВР-ЭТААС. Необходимо отметить, что экспериментальную часть с применением современного дорогостоящего оборудования автор проводила на базе испытательной лаборатории центра ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора (г. Екатеринбург, Россия). Для приготовления водных растворов автор использовала высокочистую воду типа II, подтипа В (ASTM D 1193-06(2011)) получали с

использованием системы очистки и водоподготовки воды «Акварос» производства Россия.

Новизна исследований и полученных результатов

1. Научная заслуга автора заключается в изучении влияния состава стандартных образцов на вид градуировочной зависимости интегральной абсорбции $A=f(C_{\text{Si(IV)}})$ по резонансной линии атомного поглощения Si (251, 611 нм) при атомизации кремния (IV) в методе НИ-ВР-ЭТААС. Автором установлено, что при построении градуировочных зависимостей $A=f(C_{\text{Si(IV)}})$ с применением стандартных образцов, содержащих Si(IV) в форме Na_2SiO_3 , атомизацию следует проводить по линии атомного поглощения Si, а с применением СО, содержащих кремний в форме $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, - по молекулярной линии поглощения SiF;

2. Изучено окружение спектральной линии кремния Si 251, 611 нм при атомизации реальной пробы минеральной воды со сложным химическим составом. Показано наличие тонко структурированных полос поглощения в многокомпонентном водном растворе на аналитической спектральной линии кремния. Практически доказано, что прямо анализ воды с высоким солевым составом в режиме электротермической атомизации невозможен;

3. Установлено влияние общей жесткости водных растворов на определение кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Обнаружено что при общей жесткости водных растворов более 15°Ж сигнал атомного поглощения определяемого элемента увеличивается при неизменной концентрации кремния. На основе анализа действия неорганических химических модификаторов для подавления неселективного поглощения даны рекомендации по разбавлению водного раствора пробы с общей жесткостью более 15°Ж при анализе растворенных форм кремния;

4. Разработано определение полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Доказана возможность применения метода экстракции для концентрирования кремнийорганических веществ из водных растворов, в качестве экстрагента предложен бензол.

Теоретическая значимость работы

1. Заключается в комплексном проведении процедур по разделению матричных компонентов пробы и аналита, основанных на подготовке объекта

исследования с КХА, применении неорганических химических модификаторов и разработке температурно-временных программ нагрева графитовой печи, как способов улучшения чувствительности и селективности определения и его соединений, в том числе полиорганосилоксанов, в воде и создании новых методик в аналитической химии кремния с использованием метода НИ-ВР-ЭТААС;

2. Рассмотрено совместное применение разных типов химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах. Наилучшие результаты были получены в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов. Определены приемлемые массы модификаторов: 48,0 мкг Mg/Pd (для всех форм кремния) и 19,5 мкг Fe (для растворенных форм кремния);

3. Улучшена эффективность действия химических модификаторов: железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами из-за отсутствия конкурирующих реакций с сульфатами путем предварительного осаждения сульфат-ионов с помощью введения в анализируемую пробу воды избытка нитрата барий;

4. На ранних стадиях температурно-временной программы электротермического атомизатора созданы условия для восстановления определяемого аналита до элементного состояния, а также сохранения химических форм кремния до момента взаимодействия с модификаторами, образующими термически стабильные конденсированные системы при температурах эффективного разрушения и отгонки матричных компонентов.

Практическая значимость

1. Разработаны и запатентованы способы определения массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных и нерастворенных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС;

2. Все методики аттестованы и зарегистрированы в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений и рекомендованы к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А.Ю.Поповой;

3. Методики нашли применение в рамках реализации государственной программы, утвержденной Указом президента РФ от 11 марта 2019 г. № 97 «Об Основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу».

Методология и методы исследования

- Исследование термохимического поведения кремния в различных матрицах водных растворов в присутствии разных типов химических модификаторов, а также определение кремния в воде проведены методом НИ-ВР-ЭТААС;
- Определение массовой концентрации ионов Si(IV) в анализируемых образцах в условиях внутри лабораторной прецизионности по показателю воспроизводимости проводили фотометрическим методом;
- Поверхность графитовой печи после нанесения перманентного модификаторы изучали методом электронной микроскопии;
- Концентрацию органического углерода определяли после предварительной обработки пробы воды хлороводородной кислотой, удаления оксида углерода (IV), образующегося из его неорганических соединений, высокотемпературного окисления органических соединений, содержащихся в пробе, в присутствии катализатора и последующем определении общего углерода с использованием детектора инфракрасного излучения.

Вопросы и замечания по содержанию диссертационной работы

1. Какие были основания при выборе химических модификаторов, а именно, железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами. Ведь эти три элемента сильно отличаются по химическим свойствам друг от друга?
2. Чем объясняется извлечение полиорганосилоксанов из водных растворов в бензол в качестве экстрагента. Может быть более эффективным был бы четыреххлористый углерод?
3. Какой период времени необходим при определении растворенных форм кремния в природной питьевой воде методом НИ-ВР-ЭТААС?

Заключение

Представленную диссертационную работу Т.Н. Штин можно считать самостоятельной, законченной научно-квалификационной работой, обладающей признаками актуальности, новизны и практической значимости, в которой, на основании выполненных автором исследований, осуществлена возможность применения неорганических химических модификаторов и разработка температурно-временных

программ нагрева графитовой печи, как способ повышения чувствительности и селективности определения кремния и его соединений, в том числе полиорганосилоксанов в воде и создании новых методик в аналитической химии кремния с использованием метода НИ-ВР-ЭТААС. Работа написана доступным, грамотным языком, корректным в научном и техническом отношении.

По содержанию и по форме диссертационная работа соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор Штин Татьяна Николаевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент, д.х.н., профессор,
профессор кафедры аналитической химии
ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет»

Дегтев Михаил Иванович

22 февраля 2023 г.

Юридический адрес:

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д.15

Тел.: 8(342)2-396-222

E-mail: anchem@psu.ru

Подпись Дегтева М.И. заверяю



*Ученый секретарь
г. Е.И. Антонова*