

## 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

Кремний – второй по распространенности в земной коре элемент. В виде некоторых растворимых соединений он присутствует в природных водах за счет их контакта с различными минералами. В определенных концентрациях он попадает и в питьевые воды. Поэтому с неизбежностью соединения кремния попадают в организм человека. В течение длительного времени считалось, что его присутствие не оказывает вредного влияния на живые организмы. В некоторых странах даже нет санитарных норм на содержание кремния в питьевой воде. Однако к настоящему времени выяснилось пагубное влияние избыточной концентрации соединений кремния в воде, т.к. это все-таки сопряжено с неблагоприятным влиянием на здоровье. Попадание соединений кремния в организм человека в больших количествах чревато нарушениями функций сердечно-сосудистой системы, дисбалансом фосфорно-кальциевого и липидного обмена, образованием камней в мочевых путях. Можно считать, что токсическое воздействие соединений кремния на живые организмы недооценено. Поэтому в нашей стране органы санитарного контроля уделяют все большее внимание количественному определению кремния в различных водных объектах.

Наиболее перспективным в данном отношении является применение метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра (НИ-ВР-ЭТААС), поскольку приборная база данного метода открывает совершенно новые возможности в современной аналитической химии и позволяет определять соединения кремния в сложных матрицах. Это достаточно перспективный и развивающийся на новой приборной базе метод анализа, что во многом определяет актуальность диссертационной работы Т.Н. Штин. Следует отметить, что эта диссертационная

работа является развитием нового направления в аналитической химии кремния. Работа направлена на разработку селективных методик определения кремния, содержащегося в его различных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. **Актуальность** исследования определяется необходимостью методической проработки и развитием метода НИ-ВР-ЭТААС, что является важной задачей современной аналитической химии.

Диссертационная работа Т.Н. Штин имеет традиционную структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Приложения, приведенные в конце работы, позволяют детально познакомиться с разработанными автором методиками, особенностями экспериментальных подходов.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, обозначена степень обоснованности темы исследования, цель и задачи работы. Сделан акцент на научной новизне, теоретической и практической значимости работы. Выделены основные положения, выносимые на защиту, соответствие паспорту научной специальности, реализация результатов работы, степень достоверности и апробация результатов, сведения о публикациях. Описаны объем и структура диссертации.

**В первой главе** (обзор литературы) дана подробная характеристика существующих методов определения содержания кремния в водных растворах. Затронуты методы молекулярной абсорбционной спектроскопии в классическом и современном варианте, вольтамперометрические методы. В конце главы автор переходит к методам атомной спектроскопии, дает характеристику метода НИ-ВР-ЭТААС. Обоснована необходимость в разработке методик определения кремния, содержащегося в его различных формах, в воде с использованием современных методов анализа, а также необходимость использования метрологически аттестованных методик.

Отдельное внимание уделено определению кремния в водных объектах со сложными матрицами, в том числе проблеме определения кремния в кремнийорганических соединениях. Для определения кремния в водных растворах со сложными матрицами предложен метод НИ-ВР-ЭТААС, однако подчеркивается необходимость проверки его применимости к анализу сложных объектов на содержание кремния.

Постановка задачи исследования логически вытекает из обзора литературы.

**Вторая глава** диссертационной работы Т.Н. Штин включает сведения о реактивах, материалах, методологической и инструментальной базе диссертационного исследования. В отличие от обычного констатационного характера подобных глав, автор этой работы дает экспериментальное обоснование выбора состава стандартных образцов (СО) утвержденного типа и обсуждает его влияние на вид градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Получено различие сигнала атомного поглощения кремния для СО с содержанием кремния в форме  $Na_2[SiF_6]$  (ГСО 8212–2002) и с содержанием кремния в форме  $Na_2SiO_3$  (ГСО 8934–2008). Наибольшая термическая устойчивость кремния зарегистрирована при его нахождении в форме  $Na_2SiO_3$ . Принято в дальнейшем исследования проводить с использованием ГСО 8934–2008.

**В третьей главе** подробно изучен состав сложных водных проб и его влияние на правильность определения кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Обращается внимание на то, что влияние матриц органической природы можно достаточно легко свести к минимуму. Однако анализ сложных неорганических проб воды, требующих разделения компонентов, представляет собой трудную задачу. Для оптимизации температурно-временной программы анализа автором был проведен анализ восьми проб воды природной (подземной). Подробное исследование проведено на объекте, характеризующемся наиболее высоким содержанием матричных компонентов. Установлено, что высокая минерализация образца не позволяет определять кремний методом НИ-ВР-ЭТААС.

Сделано предположение о термохимических процессах, происходящих на поверхности атомизатора, в которых участвуют все компоненты сложной термодинамической системы. Принято решение для минимизации различного рода помех использовать химическую модификацию поверхности электротермического атомизатора и самой пробы минеральной воды.

**Четвертая глава** раскрывает возможности применения химических модификаторов при определении кремния в водных объектах методом НИ-ВР-

ЭТААС. Интересные данные получены при изучении процессов воздействия модификаторов на аналит и матрицу пробы.

Это позволило сформулировать некоторые требования к неорганическим химическим модификаторам при определении кремния.

В качестве основных методических рекомендаций в диссертации предлагается сформировать на самых ранних стадиях температурно-временной программы электротермического атомизатора условия для восстановления определяемого аналита до элементного состояния, а также сохранить сформированные химические формы кремния до момента взаимодействия с модификаторами, образующими термически стабильные конденсированные системы при температурах эффективного разрушения и отгонки матричных компонентов пробы.

Оценено влияние матричных компонентов природной воды, определяющих их общую жесткость, на определение кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Улучшена эффективность действия химических модификаторов в пробах с реальными матрицами после предварительного осаждения сульфат-ионов.

**В пятой главе** предлагаются практически значимые методики определения кремния на фоне сложных матриц. Особое внимание следует обратить на то, что автор диссертационной работы предлагает способ определения полиорганосилоксанов в природных водных средах по содержанию кремния. В современной аналитической химии практически нет работ, решающих задачу определения полиорганосилоксанов. Поэтому результат, достигнутый в работе Т.Н. Штин, является, несомненно, уникальным и во многом определяет **научную и практическую** значимость рецензируемой работы.

**В Заключении** диссертации автор излагает итоги выполненного исследования, рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.

После анализа содержания отдельных глав и разделов диссертационной работы Штин Т.Н. имеет смысл высказать некоторые обобщающие соображения по поводу рецензируемой работы. Диссертация Штин Т.Н. изложена хорошим литературным языком, представляемый материал логически выстроен. Обзор литературы позволяет понять значимость выполняемого автором исследования.

**Научная новизна** проведенной работы определяется рядом достижений:

Установлено, что при построении градуировочных зависимостей  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  с применением стандартных образцов, содержащих кремний в форме  $Na_2SiO_3$ , атомизацию следует проводить по линии атомного поглощения Si, а с применением стандартных образцов, содержащих кремний в форме  $Na_2[SiF_6]$ , – по молекулярной линии поглощения SiF.

Использование современного аналитического оборудования, применение метода НИ-ВР-ЭТААС позволило изучить окружение спектральной линии Si 251,611 нм при атомизации реальной пробы минеральной воды со сложным химическим составом. Установлено наличие тонко структурированных полос поглощения в многокомпонентном водном растворе на аналитической спектральной линии кремния. Экспериментально доказано, что прямой анализ воды с высоким солевым составом в режиме электротермической атомизации невозможен.

Проведена оптимизация температурно-временных программ нагрева атомизатора и химическая модификация водных растворов со сложной матрицей, что является необходимым для разработки методик определения кремния, содержащегося в различных формах в питьевой, природной и сточной водах.

Отсюда следует **практическая значимость** диссертационной работы Т.Н. Штин. Автором разработаны и запатентованы способы определения массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных и нерастворенных формах в воде, методом НИ-ВР-ЭТААС; 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. 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».

На обе методики получены патенты, удостоверяющие исключительное право, авторство и приоритет изобретения.

Особо следует отметить разработку метода определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода НИ-ВР-ЭТААС. Т.Н. Штин показала возможность применения метода экстракции для концентрирования кремнийорганических веществ из водных растворов, в качестве экстрагента предложен бензол. Вопрос присутствия и анализа полиорганосилоксанов в воде до настоящего времени не поднимался в отечественных и зарубежных научных изданиях.

По результатам исследования Т.Н. Штин опубликовано 15 научных работ, из них 3 в рецензируемых научных журналах, входящих в международную базу цитирования Scopus, 2 патента РФ, 8 – в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций, симпозиуме. Автореферат полно отражает содержание работы.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. При выборе химического модификатора для обеспечения термостабильности кремния предпочтение отдано магний-палладиевому модификатору, а не никелевому. Почему? Согласно нормированным кривым пиролиза растворов кремния максимальная величина интегральной абсорбции 0.9 достигается уже при низких температурах 400 °С с помощью никелевого модификатора. В случае же магний-палладиевого модификатора абсорбция неуклонно растет от 0.6 до 0.9 в диапазоне температур 400 -1800 °С и достигает 0.9 лишь при 1800 °С.
2. Требования к неорганическим химическим модификаторам при анализе кремния желательно было описать более четко. Особенно это касается двух зон «толстого» слоя пробы (с. 87).
3. Для экстракционного извлечения полиорганосилоксанов в работе был использован бензол. Однако бензол является растворителем второго класса опасности. Возможна ли его замена на «зеленый» растворитель?
4. Таблицу 5.2. желательно было дополнить статистическим сравнительным анализом по t- и F-критериям, а доверительный интервал представить с меньшим числом значащих цифр.

5. Какова общая продолжительность анализа проб природных, питьевых и сточных вод на содержание растворенной и коллоидной форм кремния?

Возникшие вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Считаю, что в целом диссертационная работа **Штин Татьяны Николаевны** «Определение кремния в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником непрерывного спектра» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, а ее автор – Штин Татьяна Николаевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Зав. кафедрой физики и химии, ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет», профессор, доктор химических наук

Стожко Наталия Юрьевна

620144, Россия, Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, д. 62/45  
Тел.: +7 (343) 283-10-13, E-mail: [sny@usue.ru](mailto:sny@usue.ru)

03.03.2023

Подпись Н.Ю. Стожко удостоверяю  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО  
«Уральский государственный  
экономический университет»



Е.А. Надеина