

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу **Штин Татьяны Николаевны**
«Определение кремния в воде методом электротермической
атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения
с источником непрерывного спектра»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Вода, используемая для питьевых целей, не является химически чистым соединением. В ее состав входят сотни химических веществ в различных количествах, среди них кремний – второй по распространенности в земной коре минерал. В природной поверхностной воде соединения кремния находятся в растворённом, взвешенном и коллоидном состояниях, при этом различные формы кремния, содержащиеся в питьевой воде, определяют степень его биологической доступности. Кремний присутствует практически во всех тканях и органах человека. Значение питьевой воды, содержащей кремний, трудно переоценить. Но нельзя недооценивать и ее пагубное влияние при избыточной концентрации соединений кремния в воде, т.к. это сопряжено с неблагоприятным влиянием на здоровье.

Во избежание недостатка или переизбытка кремния в организме необходимо вовремя выявить его содержание в воде. Для точного определения кремния в воде используют различные методики количественного химического анализа, но наиболее перспективно применение метода электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником непрерывного спектра (НИ-ВР-ЭТААС), поскольку приборная база данного метода обуславливает возможность чувствительного определения следов элементов в сложных матрицах, особенно при использовании графитового атомизатора, открывает совершенно новые возможности в современной аналитической химии и позволяет определять соединения кремния в сложных матрицах.

Результаты исследований, представленные в диссертация Т.Н. Штин, позволяют развить новое направление в методах аналитического контроля кремния в водных средах. Работа направлена на разработку селективных методик определения кремния, содержащегося в различных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. **Актуальность** исследования определяется необходимостью методической проработки и развитием метода НИ-ВР-ЭТААС для задач экологического контроля кремния в питьевой воде и, в целом, для современной аналитической химии.

Диссертационная работа Т.Н. Штин имеет логичную внутреннюю структуру, включающую введение, пять глав, заключение, списки литературы, сокращений и условных обозначений, приложения.

Введение построено в соответствии с общими требованиями и включает обоснование актуальности темы диссертации, степень обоснованности темы исследования, цель и задачи работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, основные положения, выносимые на защиту, соответствие паспорту научной специальности, реализацию результатов работы, степень достоверности и апробацию результатов, сведения о публикациях.

В первой главе (Обзор литературы) автор систематизирует информацию о физико-химических свойствах кремния и его соединений в воде. Достаточно подробно рассмотрены основные источники его поступления в объекты окружающей среды и организм человека, показана связь кремния с оценкой состояния здоровья и среды обитания населения, обозначена актуальность в нормировании кремния в воде и его количественном определении. Далее автор описывает основные методы определения кремния в воде и водных растворах. Особое внимание при этом уделяется метрологическому статусу методик. Обоснована необходимость в разработке методик определения кремния, содержащегося в его различных формах, в воде с использованием современных методов анализа. Для определения кремния в водных растворах со сложными матрицами предложен метод НИ-ВР-ЭТААС.

Во второй главе (*Экспериментальная часть*) приведены сведения о реактивах, материалах, методологической и инструментальной базе, используемой при выполнении диссертационного исследования. Представлено экспериментальное обоснование выбора состава стандартных образцов (СО) утвержденного типа, определяющих вид градуировочной зависимости $A_{int} = f(C_{Si(IV)})$ при применении метода 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.

Третья глава (*Изучение влияния физико-химических характеристик матричных компонентов воды на определение кремния методом НИ-ВР-ЭТААС*) диссертационной работы посвящена уточнению условий выполнения измерений. Так, проведено изучение окружения спектральной линии Si 251,611 нм при атомизации реальной пробы воды со сложным химическим составом. Установлена низкая степень атомизации кремния и мощный сигнал фонового поглощения. Доказано, что прямой анализ воды с высоким солевым составом в режиме электротермической атомизации невозможен. Сделан вывод о необходимости обязательного усовершенствования приемов устранения влияния и помех в методе НИ-ВР-ЭТААС вследствие термохимических процессов, происходящих на поверхности атомизатора, в которых участвуют все компоненты сложной термодинамической системы. Для минимизации различного рода помех при оценке химического состава природной воды предложено использовать химическую модификацию поверхности электротермического атомизатора и самой пробы минеральной воды.

Четвертая глава (*Химическая модификация водных растворов со сложной матрицей*) содержит достаточно обширный экспериментальный материал, который позволил автору сформулировать некоторые требования к неорганическим химическим модификаторам при анализе кремния как на стадии пиролиза водных растворов кремния, так и на стадии атомизации. Что

в свою очередь потребовало внесения изменений в температурно-временную программу электротермического атомизатора. Основательно проработан и экспериментально обоснован выбор химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и в градуировочных растворах. Оценено влияние матричных компонентов природной воды, в т.ч. определяющих общую жесткость, на аналит и матрицу пробы при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Улучшена эффективность действия химических модификаторов в пробах с реальными матрицами после предварительного осаждения сульфат-ионов. Выбран подход для определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра.

Пятая глава диссертационной работы (*Разработка методик определения кремния в воде*) содержит экспериментальный материал по оптимизации и разработке методик определения массовой концентрации кремния, содержащегося в его различных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. Автором проведено обоснование создания температурно-временных программ нагрева печи для определения растворимых форм кремния и полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде. Показано, что определению кремния в воде природной с различной жесткостью методом НИ-ВР-ЭТААС точность измерений не превышает установленных норм в ГОСТ 27384. Решена проблема представительности пробы при определении полиорганосилоксанов (по кремнию) путем комбинирования их экстракционного выделения бензолом и суспендирования полученного экстракта в 5 %-ом растворе азотной кислоты. За счет исключения процедуры комплексообразования (как в случае спектрофотометрического метода) время проведения одного анализа лимитируется только производительностью атомно-абсорбционного спектрометра и составляет не более 6 мин на элементопределение. Кроме того данный способ повышает точность определения кремния и предоставляет возможность для снижения диапазона определения кремния в природной воде как минимум в 5 раз.

Имеются для сравнения результаты определения кремния в водных средах, полученные другими методами.

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

В целом **научная новизна** результатов, представленных в диссертации Т.Н. Штин, заключается в том, что автором предложен и развит подход к определению растворимых форм кремния в природной воде водоисточников питьевого водоснабжения методом НИ-ВР-ЭТААС. Несомненным достоинством работы также является установление увеличения сигнала атомного поглощения определяемого элемента при неизменной концентрации кремния в водных растворах с общей жесткостью более 15 °Ж. Впервые в практике аналитической химии показана возможность количественного определения полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС с их предварительной экстракцией.

Практическая значимость работы Т.Н. Штин, как критерий, показывающий реальную пользу от применения результатов исследования в практике аналитического контроля, несомненна. Результаты анализа различных образцов природных вод с помощью разработанных автором методик измерения концентраций растворенного и коллоидного кремния в воде показали перспективность данного подхода для идентификации и селективного определения кремния и кремнийорганических соединений. Методики аттестованы Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ Уральского отделения Российской академии наук, выданы свидетельства об аттестации методик, методики внесены в единый реестр аттестованных методик на территории РФ. На обе методики получены патенты, удостоверяющий исключительное право, авторство и приоритет изобретения. Документы рекомендованы к утверждению Главным государственным санитарным врачом РФ. 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». Разработанные методики имеют важное практическое значение для мониторинга водных объектов и повышения качества бутилированной воды, в том числе воды питьевой для детского питания.

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.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие замечания:

1. Прошу пояснить – на стр. 100 диссертации в табл. 4.7 вторая строка сверху какую несет смысловую нагрузку?

2. Стоит ли внести как обязательные ограничения по минерализованности (или жесткости) вод при применении разработанной Вами методики определения кремния?

3. Хотелось бы уточнить, в чем состояла необходимость определения массовой концентрации органического углерода в природной воде (стр. 131, табл. 5.4)? Каким образом эти данные могут быть сравнены с результатами определения содержания полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с помощью разработанной соискателем методики?

4. В описание блок-схем определения растворенных форм кремния полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС (рис. 5.4 и 5.10) стоит внести уточнения, какие именно этапы / стадии были дополнены (или изменены) соискателем по сравнению с типовым регламентом анализа на этом оборудовании.

5. Возможно ли использование разработанных соискателем методик определения растворенного и коллоидного кремния в воде на оборудовании другой фирмы / производителя, также применяющего метод электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого

разрешения с источником непрерывного спектра? Возникнут ли какие-либо технические трудности?

Отмеченные по ходу обсуждения замечания не затрагивают существа работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне с привлечением самых современных физико-химических методов исследования и характеризующей соискателя как высококвалифицированного исследователя, умеющего формулировать и решать самые сложные проблемы, возникающие в аналитической химии. Автореферат диссертации и опубликованные работы адекватно отражают ее содержание. Автореферат соответствует тексту диссертации. Считаю, что в целом диссертационная работа **Штин Татьяны Николаевны** «Определение кремния в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии 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.

Директор химико-технологического института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»,
доктор химических наук, доцент

Первова Инна Геннадьевна

Почтовый адрес: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Телефон: 8 (343) 221-21-85.

Электронная почта: pervovaig@m.usfeu.ru

«13» июля 2023 г.

