

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зайцевой Полины Владимировны
«Изучение термохимических процессов атомизации элементов и образование молекул в традиционных атомизаторах (на примере рения, фтора и хлора)»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Возможность определения галогенидов атомно-спектральными методами и разработка конкретных методик определения фтора, хлора, йода и брома в разнообразных объектах - важная и актуальная задача. Создание нового поколения электротермических атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником излучения позволяет проводить не только элементный АА-анализ, но и молекулярный МА-анализ галогенидов по спектрам поглощения двухатомных газообразных молекул. Это направление развивается и нуждается в теоретических и экспериментальных исследованиях.

Для изучения термохимических процессов образования в графитовой печи двухатомных галогеносодержащих молекул и дальнейшего использования их для определения фтора и хлора, автор диссертации использовал метод термодинамического моделирования (ТДМ).

Впервые диссертантом предложен и разработан алгоритм ТДМ термохимических процессов образования двухатомных галогеносодержащих молекул. Алгоритм ТДМ позволил автору рассчитать полный химический состав системы $\text{NaF} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{NaCl} + \text{In}(\text{NO}_3)_2$ на каждой стадии нагрева печи (высушивание, пиролиз, испарение, образование молекулярных соединений); прогнозировать оптимальные условия нахождения двухатомных молекул SrF и InCl в конденсированной и в газовой фазах печи; оценить возможные влияния сопутствующих элементов на стабильность нахождения газообразных молекул; рекомендовать методические условия для ЭТ-МА определения фтора и хлора.

Для подтверждения теоретических расчетов и предполагаемых выводов образования газообразных двухатомных молекул SrF и InCl диссертант использовал известный в АА прием отдельного и совместного введения исследуемых реагентов в графитовую печь, в данном случае $\text{NaF} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Полученные расчеты показали, что при совместном введении реагентов возможно образование достаточно прочного конденсированного соединения SrF_2 , содержание которого уменьшается с увеличением температуры (выше 1000°C). Экспериментальные кривые пиролиза при совместном введении реагентов и температурная зависимость газообразных молекул SrF подтверждают правильность теоретических расчетов. Полученные данные позволяют диссертанту сделать вывод: газообразные молекулы SrF в аналитической зоне печи образуются в результате испарения конденсированного соединения SrF_2 в газовую фазу печи. По той же схеме образуются фториды (CaF , BaF , AlF), молекулы, пригодные для ЭТ-МА определения фтора.

В работе подробно изучены и прогнозированы возможные влияния матричных компонентов на образование соединений SrF_2 в конденсированной фазе (важно сопоставлять энтальпии фторидов и оксидов) и газообразных молекул SrF (сопоставлять энергии диссоциации газообразных молекул). Даны рекомендации по использованию и выбору модификаторов, устраняющих возможные влияния.

Согласно расчетным данным химического состава системы $\text{NaCl} + \text{In}(\text{NO}_3)_2$ процесс образования газообразных молекул InCl происходит непосредственно в аналитической зоне графитовой печи в результате газофазной реакции NaCl с газообразным индием. Сопоставление нормированных и экспериментальных кривых пиролиза и образования молекул InCl в аналитической зоне печи свидетельствует о правильности использования теоретического подхода. С помощью разработанного алгоритма ТДМ спрогнозированы возможные матричные помехи (Al, Ca, Ga,

Fe и F) при ЭТ-МА определении хлора и даны рекомендации устранения этих влияний.

В диссертации приведены результаты ЭТ-МА определения хлора по молекулярной полосе InCl в CO природных вод при использовании химических модификаторов Zr/Pd и Ru и различных химических форм хлора для построения градуировочной зависимости.

Методом ТДМ диссертантом также подробно изучены термохимические процессы атомизации рения в графитовой печи и в высокотемпературных пламенах. Вскрыты причины низкой чувствительности определения рения АА-методом. Показано, что определение рения возможно только в узкой области восстановительных высокотемпературных пламенах и при максимально высоких температурах нагрева электротермических атомизаторов.

В результате теоретических и экспериментальных исследований, проведенных Зайцевой П.В., впервые разработан и научно обоснован алгоритм ТДМ для изучения термохимических процессов образования двухатомных газообразных молекул в условиях ЭТ-варианта МА-спектрометрии. Правильность разработанного алгоритма подтверждена экспериментальными данными по ЭТ-МА определению фтора и хлора. Следует отметить, что полученные выводы чрезвычайно ценны и полезны при разработке аналитических ЭТ-МА методик определения галогенидов в разнообразных объектах.

Диссертационная работа Зайцевой П.В. выполнена на высоком научно-экспериментальном уровне, решаемые задачи отвечают современным перспективным тенденциям развития аналитической химии. Содержание работы изложено в достаточном числе публикаций в рецензируемых журналах из списка ВАК и представлено на конференциях всероссийского уровня.

Однако имеются следующие замечания:

1. В автореферате не указаны длины волн аналитических линий (или область) максимума молекулярных полос.

2. Желательно более подробно изложить построение градуировочных графиков для определения фтора и хлора по молекулярным спектрам.

Указанные замечания не отражаются на общем высоком уровне диссертации. По актуальности, научной новизне и большому вкладу в дальнейшее развитие метода ЭТ-МА, объему выполненных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов и их обоснованности диссертационная работа Зайцевой Полины Владимировны безусловно соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Зайцева Полина Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зав. сектора Лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Седых Эвелина Максимовна

(х

21 сентября 2016 г.

119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина. 19

Телефон: +7(499) 137-14-84

Email: sedykh@geokhi.ru

Подпись Седых Э.М. заверяю:



Эвелина Максимовна
Седых
21 сентября 2016 г.