



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кремлевская ул., д.18, Казань, 420008
тел. (843) 2926977, факс (843) 2924448
email: public.mail@kpfu.ru
ОКПО 02066730, ОГРН 1021602841391,
ИНН/КПП 1655018018/165501001

9.09.2016 № 04-12 / 1494

На № _____ от _____

Г

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной деятельности

Нургалиев

бря 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Зайцевой Полины Владимировны

«Изучение термохимических процессов атомизации элементов и образования 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

1. Актуальность.

Избранная тема диссертационного исследования представляется актуальной в связи постоянной потребностью в совершенствовании аналитического спектрального оборудования и соответствующего методического обеспечения для проведения анализа веществ и материалов на примеси химических элементов. Рений, фтор и хлор являются проблемными элементами для

следового атомно-абсорбционного анализа с традиционно используемыми пламенными и электротермическими атомизаторами. Развиваемый в диссертации метод термодинамического моделирования химического превращения проб в процессе атомизации и целенаправленного образования некоторых молекул этих элементов призван дать научно обоснованное объяснение причин, осложняющих детектирование аналитического сигнала и практические рекомендации по оптимизации методик анализа.

2. Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства.

Диссертационная работа служит развитию аналитической химии и способствует решению многих народнохозяйственных задач, связанных с аналитическим контролем состава различных веществ (сплавов, пластмасс, пищевых продуктов и т.д.) методом спектрального анализа.

3. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Несмотря на то, что термодинамическое моделирование процессов атомизации давно применяется для интерпретации процессов атомизации проб в аналитической спектрометрии, проведенные диссертантом исследования обладают новизной. Это обусловлено выбором рения в качестве тестового элемента, для которого приемлемые для расчетов термодинамические данные появились лишь в последнее время. Также впервые разработан адекватный алгоритм термодинамического моделирования для изучения термохимических процессов образования двухатомных молекул в условиях электротермического варианта молекулярной абсорбционной спектрометрии. И, наконец, впервые теоретически определены термохимические процессы образования в графитовой печи двухатомных фтор- (CaF , BaF , AlF) и хлорсодержащих (InCl , SrCl) молекул, пригодных для определения фтора и хлора методом молекулярно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения.

4. Значимость для науки и практики, полученных автором диссертации результатов.

Значимость состоит в том, что составленный диссертантом алгоритм термодинамического моделирования позволяет на сегодняшний день наиболее точно описывать термохимические процессы при вариации операционных условий анализа, изменении состава пробы и химических модификаторов, применении различных способов градуировки спектрометров.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации рекомендуется использовать при разработке методик аналитического контроля сырья на горно-обогатительных и металлургических предприятиях, объектов окружающей среды в лабораториях Министерства природных ресурсов и экологии, пищевых продуктов в санитарных лабораториях Министерства здравоохранения и социального развития, которые в последнее время стали оснащаться атомно-абсорбционными спектрометрами высокого разрешения. Также результаты и выводы диссертации рекомендуется использовать на предприятиях спектрального приборостроения, таких как Люмэкс (г. Санкт-Петербург), Кортэк (г. Москва), Атзонд (г. Казань), ВМК-Оптоэлектроника (г. Новосибирск). Что касается научных коллективов, которым следует продолжить или развить соответствующие исследования, то к ним относится лаборатория аналитической спектроскопии в Казанском федеральном университете, а также кафедра аналитической химии Кубанского государственного университета.

6. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений.

Научные положения, выводы и заключения диссертации выглядят вполне обоснованными и достоверными. Неизбежные при моделировании абстракции и приближения оставляют результаты расчетов в пределах разумной погрешности, о чем свидетельствуют сопоставления с экспериментом.

7. Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.

Структура диссертации логично выстроена. Диссертация состоит из 5 глав. Исчерпывающий литературный обзор и постановка задачи предваряют оригинальные теоретические и экспериментальные части исследования. Каждая глава оканчивается детальными выводами и практическими рекомендациями. Список цитируемых источников составляет 156 единиц и достаточно полно охватывает публикации по выбранной теме. Работа написана грамотным языком в хорошем научном стиле, аккуратно оформлена. Все это свидетельствует о цельности и завершенности диссертации. Имеются четыре замечания:

Первое замечание. Раздел «Положения, выносимые на защиту» изложен в неудачном стиле простого перечисления (результаты теоретического изучения, экспериментальные условия, алгоритм ТДМ), который никак не раскрывает собственно научные положения, ценные для аналитической химии и непосредственно воспринимаемые читателем. Уместно было бы написать, например, так:

1) Теоретически показано, что атомизация рения, приемлемая для атомно-абсорбционных измерений, возможна лишь в обогащенных топливом пламенах ацетилена с динитрооксидом азота или с кислородом в узких стехиометрических интервалах $\alpha = 0,2-0,3$ и $\alpha = 0,3-0,35$, соответственно, а в графитовом атомизаторе чувствительность детектирования рения ограничена низкой степенью его атомизации, не превышающей 0,35 единиц даже при максимально допустимых температурах графитовой печи.

2) Для наиболее чувствительного определения фтора и хлора по молекулярному поглощению их двухатомных молекул в графитовой печи требуются следующие экспериментальные условия: 1) матричные модификаторы $Ba(NO_3)_2$ или $Sr(NO_3)_2$ для фтора и Ru в качестве перманентного модификатора хлора, 2) необходимо, чтобы количество модификатора не превышало количество химического агента.

3) Алгоритм ТДМ для изучения термохимических процессов образования двухатомных молекул галогенидов в графитовой печи должен включать

в себя расчет стадий высушивания пробы, пиролиза с учетом толщины сухого остатка, испарения сухого остатка с поверхности атомизатора и превращения в аналитической зоне с учетом матричных компонентов и модификатора.

4) С помощью разработанного алгоритма ТДМ возможно теоретическое исследование термохимических процессов образования двухатомных молекул фтора и хлора в графитовом атомизаторе и выработка методических рекомендаций для определения концентрации этих элементов в различных пробах.

Второе замечание. В выводах по главе 2 пункт 4 дан в виде сложного предложения из двух несогласованных друг с другом частей, а пункт 5 содержит слишком категоричное утверждение об исключительности ТДМ как метода исследования.

Третье замечание. На рис. 5.8 диссертации и соответственно на рис. 10 автореферата показаны градуировочные графики для определения хлора. Из текста не ясно, почему графики не проходят через ноль?

Четвертое замечание. Среди показанных диссертантом ограничений разработанного им алгоритма моделирования отсутствуют какие-либо сведения о том, при каких наименьших концентрациях/количествах аналита термодинамический подход лишается физического смысла, и приводит к существенной ошибке в расчетах.

8. Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Автореферат аккуратно оформлен и отражает основные положения диссертации.

9. Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати.

Основные результаты диссертации опубликованы в виде 4-х статей, опубликованных в журнале, входящем в Перечень ВАК, и докладывались на Всероссийских конференциях по аналитической химии и спектроскопии.

10. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Тема диссертации и область исследований соответствует специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Таким образом, диссертация Зайцевой Полины Владимировны является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи изучения термохимических процессов атомизации элементов и образования молекул в традиционных атомизаторах (на примере рения, фтора и хлора) для атомно- и молекулярно-абсорбционной спектроскопии, имеющей существенное значение для развития аналитической химии, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.02 – Аналитическая химия.

Отзыв обсужден на заседании кафедры общей физики Института физики Казанского федерального университета (протокол №2 от 09.09.2016 г.).

Рецензент,

доцент кафедры общей физики ФГАОУ
ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики,

кандидат физико-математических наук

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, Тел.: +7 (843) 233-77-11

Email: yuri.zakharov@kpfu.ru



Захаров Юрий Анатольевич

Заведующий кафедрой общей физики
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», Институт
физики, профессор.

доктор физико-математических наук

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, Тел.: (+7)8432337934

Email: Dmitry.Tayurskii@kpfu.ru



Таюрский Дмитрий Альбертович