ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Зайцевой Полины Владимировны «Изучение термохимических процессов атомизации элементов и образования молекул в традиционных атомизаторах (на примере рения, фтора и хлора)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность избранной темы. Тема диссертации посвящена развитию и применению теоретического подхода к исследованию процессов атомизации элементов и образования их молекул для целей атомно-абсорбционного и молекулярно-абсорбционного анализа. Необходимость такой работы обусловлена отсутствием данных о механизме атомизации рения в традиционных атомизаторах (трудноатомизируемый элемент с очень высокими температурами плавления и кипения металлической формы) и появлением серийных атомно-абсорбционных спектрометров высокого разрешения с непрерывным источником спектра. Последнее сделало возможным высокочувствительное определение галогенов по спектрам поглощения их двухатомных молекул в графитовой печи, но потребовало понимания процессов образования этих молекул для оптимизации методических условий анализа. При решении этих задач диссертантом использован известный теоретический метод термодинамического моделирования (**ТДМ**) термохимических процессов. Но его применение, в свою очередь, потребовало разработки надежного инструмента для прогноза термохимических процессов формирования двухатомных молекул аналитов, которые весьма затруднительно определять по традиционной схеме Уолша атомно-абсорбционного спектрального анализа. С этих позиций, данная диссертация связана с дальнейшей разработкой алгоритма термодинамического моделирования термохимических процессов в традиционных атомизаторах, выработкой применяемых условий и допущений моделирования и ее тема, несомненно, является актуальной для развития атомно-абсорбционного анализа и аналитической химии.

В рамках работы проведено обоснование и разработка алгоритма ТДМ образования двухатомных молекул галогенов в графитовой печи с учетом всех этапов температурно-временной программы (**ТВП**) нагрева атомизатора, реального химического состава системы и ее неравновесности. С использованием данного

алгоритма изучены основные термохимические процессы образования фтор- и хлорсодержащих компонентов, включая двухатомные молекулы, в данном атомизаторе. Теоретически изучены особенности образования атомов рения при пламенном и электротермическом способе атомизации.

В диссертации защищается четыре положения.

Первое положение касается результатов исследований атомизации рения. Рассмотрены варианты пламенного атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа, а также с применением электротермической атомизации в графитовых печах. Выявленные опубликованные данные охватили виды горючих смесей и соотношения компонентов в них, характеристики чувствительности анализа в зависимости от аналитических длин волн и просвечиваемой зоны пламени, сопоставление характеристик абсорбционных и эмиссионных измерений элемента (с позиции чувствительности определений). Для электротермической атомизации совершенно справедливо автор работы отметил малочисленность и противоречивость публикаций по электротермическому атомно-абсорбционному (**ЭТАА**) определению элемента.

При теоретическом изучении обоих вариантов атомизации рения использован уже известный комплекс параметров для расчетов, а также введен ряд дополнительных условий и обоснованы их количественные значения. Проведено исследование термохимических процессов атомизации элемента и сопоставление результатов расчетов с опубликованными на сегодняшний день экспериментальными данными. Установлено, что при пламенной атомизации рения необходимо использовать высокотемпературные сильно восстановительные пламена в очень узкой области их исходных составов. В любом случае достигается очень низкая степень атомизации: менее 0,05. При электротермической атомизации в условиях графитовой печи рений восстанавливается до металлического состояния на стадии пиролиза. Это обуславливает низкую эффективность атомизации элемента (чрезвычайно высокие температуры плавления и кипения элемента). Кроме этого отмечена его способность к взаимодействию с матричными элементами (образование разбавленных конденсированных растворов). Отмечено хорошее совпадение результатов расчетов для обоих вариантов атомизации с опубликованными экспериментальными данными других исследователей.

Второе положение посвящено анализу опубликованных экспериментальных данных по электротермическому молекулярно-абсорбционному определению фтора и хлора. Представлены теоретические основы спектрометрии двухатомных молекул с позиции строения молекул и энергетики взаимодействий составляющих их атомов и электронов, энергии диссоциации молекулы, температуры паров и концентрации образующих молекулу атомов. Кратко приведены основы высокоразрешающей атомно-абсорбционной спектрометрии с непрерывным источником спектра и ее преимущества при использовании в режиме измерения молекулярной абсорбции в сравнении с атомно-абсорбционной спектрометрией с селективным источником света. Далее приведены экспериментальные данные определения фтора и хлора (элементы выбраны по преобладающему числу публикаций) методом молекулярно-абсорбционной спектрометрией с селективным и неселективным источниками спектра. Отмечены недостатки первой схемы абсорбционных измерений. Указаны наиболее часто используемые химические агенты для образования регистрируемых двухатомных молекул. Показаны преимущества применения неселективных источником света в сочетании с высокоразрешающей оптической схемой измерений. Подробно рассмотрены взаимодействия в анализируемых системах на всех стадиях температурно-временной программы электротермического атомизатора (графитовая печь). На стадии испарения и образования молекул можно особо отметить результаты с применением схем измерений с раздельным и совместным внесением анализируемого раствора и раствора химического агента. Выявлены основные особенности влияния химических модификаторов на протекание термохимических процессов, а также приведены количественные характеристики изменения аналитических сигналов в присутствии ряда матичных компонентов. И в завершении проведен анализ возможностей метода термодинамического моделирования для изучения термохимических процессов в электротермическом атомизаторе. Сделанные выводы положительно охарактеризовали возможность надежного молекулярно-абсорбционного определения фтора и хлора с применением высокоразрешающих атомно-абсорбционных спектрометров с неселективным источником света. Выбраны наиболее широко используемые двухатомные молекулы для регистрации молекулярного поглощения. Сделана

оценка опубликованным данным по экспериментальному изучению механизма образования двухатомных молекул. Отмечено отсутствие теоретической модели, описывающей протекающие в графитовой печи взаимодействия при определении фтора и хлора в виде двухатомных молекул. В соответствии с выводами **второго положения,** сформулированы задачи исследований.

Третье положение представляет полностью сформированный алгоритм термодинамического моделирования термохимических процессов в графитовой печи, протекающих на всех стадиях ТВП ее работы, начиная от введения анализируемого раствора (стандартный раствор аналита) и до конечного периода стадии атомизации или испарения (газовая фаза графитовой печи). При этом использован общий подход исследований неравновесных термодинамических систем – разбитие ее на локальные квазиравновесные последовательные термодинамические подсистемы, а также обговорена процедура перехода от одной подсистемы к последующей. Следует отметить, что значительную помощь при обосновании условий для расчета оказали ранее опубликованные экспериментальные данные изучения закономерностей образования двухатомных молекул SrF. Разработка инструмента теоретических исследований, таким образом, базируется на экспериментальных фактах, что существенно повышает надежность получаемых с его помощью последующих прогнозов по отношению к другим исследуемым системам. Не буду перечислять все факторы, учтенные диссертантом в разработанном алгоритме расчетов. Но можно с уверенностью утверждать, что они включают практически все известные на сегодняшний день физико-химические параметры, определяющие протекание термохимических процессов: время, пространство, химическая форма, качественный и количественный состав системы, свойства компонентов и т.д. Сделанная автором диссертационной работы краткая характеристика разработанного алгоритма термодинамического моделирования определила его возможности для прогноза путей трансформации аналита на всех стадиях программы работы атомизатора с учетом присутствия в исследуемой системе матричных компонентов пробы и химических модификаторов. Правильность предложенного алгоритма подтверждена сравнением рассчитанных кривых пиролиза, испарения и образования молекул с результатами собственных и ранее опубликованных экспериментальных данных

других исследователей. И совершенно справедливо автором отмечена необходимость дальнейшей проверки разработанного алгоритма и уточнение ряда его составляющих моделей.

В четвертом положении представлены результаты исследования термохимических процессов образования двухатомных молекул фтора (глава IV диссертации) и хлора (глава V диссертации) с помощью разработанного алгоритма термодинамического моделирования. При рассмотрении термохимических процессов образования молекул CaF и BaF термодинамическое моделирование проведено для стадий высушивания, пиролиза и стадии испарения и образования молекул. Для последнего этапа получены достаточно близкие к экспериментальным данным результаты расчета с применением модели тонкого слоя пробы, взаимодействующего с углеродом атомизатора. Позволю себе предположить, что результаты моделирования при условии отсутствия взаимодействия с углеродом должны описывать процесс формирования двухатомных молекул, например, в металлических атомизаторах (естественно исключив такие взаимодействия на стадиях высушивания и пиролиза). Далее обсуждено влияние на алгоритм моделирования примесного состава аргона, паров углерода и его газообразных оксидов. Сделан вывод о необходимости учета этих факторов. Большое внимание уделено моделированию систем, содержащие химические модификаторы – нитраты бария и стронция, при образовании AlF. Результаты расчетов показали повышение термической стабилизации в их присутствии за счет связывания фтора в конденсированные фториды бария и стронция, а образование газообразной молекулы AlF предполагается за счет газофазной реакции между газообразными фторидами химических модификаторов и Al^g. Для наиболее эффективного формирования газообразных молекул AlF обосновано соотношение масс химического модификатора и химического агента.

При изучении закономерностей формирования хлорсодержащих двухатомных молекул проведен анализ экспериментальных данных электротермического молекулярно-абсорбционного определения хлора по молекулярному поглощению InCl и SrCl. Обоснованы условия определений: графитовая печь без платформы, молярное отношение масс химического агента (In) и аналита, химический модификатор (рутений). Корректность условий измерений подтверждена

результатами анализа стандартных образцов природных вод. Последующие теоретические расчеты предопределили химическое состояние аналита по окончании стадии пиролиза – NaCl в конденсированном растворе на основе оксида химического агента. А механизм формирования $InCl^g$, как газофазная реакция NaCl и In. При использовании для аналитических измерений двухатомной молекулы $SrCl^g$, расчеты предопределили образование этой молекулы за счет термического разложения $SrCl_2^c$ и по газофазной реакции между NaCl и Sr. Кроме того, сделаны рекомендации экспериментального характера: предотвращать потери хлора на стадии высушивания добавкой химического модификатора натрия, градуировку проводить по раствору NaCl методом добавок, повышать термическую стабильность хлора перманентным покрытием стенки графитовой трубки рутением (электронанесение).

В заключение работы кратко приведены полученные результаты по всем положениям. Отмечены достоинства и ограничения разработанных алгоритмов и намечены перспективы дальнейшего использования данной научной разработки.

Достоверность результатов работы обеспечена:

– применением спектрометров, внесенных в государственный реестр средств измерений;

– применением аттестованных стандартных образцов анализируемых веществ и растворов элементов;

– использованием современных программно-вычислительных комплексов, программ и базы термодинамических величин.

Научная новизна диссертации, с одной стороны, подтверждается публикацией результатов диссертации в авторитетном научном журнале «Аналитика и контроль», а с другой стороны, широким обсуждением на всероссийских и международных конференциях.

Новизна диссертационной работы подтверждена тем, что впервые теоретически определены термохимические процессы пламенной и электротермической атомизации рения и установлены причины его низкой чувствительности определений. Разработан и обоснован алгоритм термодинамического моделирования для изучения термохимических процессов образования двухатомных молекул при электротермическом молекулярно-

абсорбционном определении элементов (галогенов) с графитовой печью. Его применение позволяет описывать термохимические процессы с учетом изменения состава пробы и химических модификаторов, способа определения градуировочной зависимости.

Впервые теоретически определены процессы взаимодействий при образовании в графитовой печи двухатомных фтор- и хлорсодержащих молекул. Показаны возможности и ограничения разработанного алгоритма ТДМ и даны практические рекомендации по его использованию в аналитической практике.

Значимость для науки и практики, полученных автором результатов, заключается в том, что он установил причины ограничения чувствительности пламенной атомизации рения и невозможности его высокочувствительного ЭТААС определения вследствие специфики физических и термодинамических свойств рения и его соединений.

Разработанный алгоритм термодинамического моделирования термохимических процессов является, по сути, продолжением развития инструмента теоретических исследований применительно к той области, где возможности экспериментальных методов исследований сильно ограничены из-за малых масс реагирующих веществ, высоких температур и скоротечности процессов. Его применение позволит изучать механизмы образования двухатомных молекул фтора, хлора, брома и йода для оптимизации условия определения данных элементов методом молекулярно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией.

Структура диссертации. Диссертация содержит введение, 5 глав, выводы и списка цитируемой литературы (156 наименований). **Во введении** показана актуальность, степень разработанности темы исследований, цель, научная новизна, практическое значение работы и представлены основные положения, выносимые на защиту. **В первой главе** проанализированы литературные данные по пламенному и электротермическому определению рения. Приведены и обсуждены результаты термодинамического моделирования термохимических процессов атомизации рения в пламени и графитовой печи. **Вторая глава** включает анализ опубликованных данных по молекулярно-абсорбционному определению фтора и хлора измерением молекулярного поглощения их двухатомных молекул в

графитовой печи. Сделанные при этом выводы использованы для разработки и проверки разрабатываемого алгоритма для моделирования термохимических процессов формирования данных молекул. **В третьей главе** описаны разработка алгоритма ТДМ и изучение термохимических процессов образования молекулы SrF, проведено сравнение полученных результатов расчетов с опубликованными экспериментальными данными. **В четвертой и пятой главах** приведены результаты применения разработанного алгоритма ТДМ для изучения термохимических процессов образования молекул CaF, BaF, AlF, InCl, SrCl, проведено уточнение алгоритма моделирования, даны практические рекомендации по молекулярно-абсорбционному определения F и Cl. Таким образом, материал диссертации логично изложен и выглядит завершенным исследованием.

В целом диссертация аккуратно оформлена, написана грамотно в современном научном стиле. Она свидетельствует о том, что диссертант для решения поставленной задачи выполнил большую и разноплановую исследовательскую работу с использованием сложной научной аппаратуры, а также программного обеспечения. Примененные им подходы и полученные результаты свидетельствуют о профессиональной зрелости соискателя как научного работника. Автореферат по содержанию соответствует диссертации.

Замечания по диссертации.

1. По оформлению. Стр. 19. Таблица 1.4. Название таблицы содержит лишние пояснения – («верхний индекс –g» и т.д.).

2. Стр. 29, первое предложение последнего абзаца. Масса рения, $1.3 \cdot 10^{-11}$ моль, это вводимая масса элемента, которая является количественной характеристикой системы и применена для термодинамического моделирования? Если это допущение, то из каких соображений оно сделано? Не объяснено.

3. Стр. 33. Вывод 3. «…достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.». Вместе с тем, данные рис. 1.3а, рис.1.4а и данные табл. 1.1 достаточно хорошо совпадают только в одном случае из трех для пламени ацетилен-кислород, в трех случаях из восьми для пламени динитрооксид-ацетилен. Здесь автору следовало бы получить собственные экспериментальные данные, хотя бы, для пламени динитрооксид ацетилен.

4. По рисунку 4.7. на стр. 101 сделан вывод «…наблюдается близкое совпадение экспериментальных и расчетных кривых….». Вместе с тем, эти кривые на рисунках 4.7б, 4.7в и 4.7г совпадают в весьма узком диапазоне температур. Высокотемпературное расхождение объяснено «… обусловлено потерей паров из аналитической зоны графитовой печи в результате диффузии и конвекции, что не учитывается в ТД расчетах…». А вот низкотемпературное расхождение не объяснено.

Эти замечания требуют комментария, но не умаляют положительного впечатления и значимости диссертационного исследования в целом.

Таким образом, диссертация Зайцевой П. В. на соискание ученой степени кандидата наук является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – изучение термохимических процессов атомизации элементов и образования двухатомных фтор- и хлорсодержащих молекул в традиционных атомизаторах, имеющей существенное значение для специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Диссертационная работа Зайцевой П.В. полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Зайцева Полина Владимировна вполне заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

профессор кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО КубГУ), доктор химических наук, профессор

Бурылин Михаил Юрьевич

2 сентября 2016 г.

Почтовый адрес: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149;
тел. (861)219-95-72;
e-mail: burylin@chem.kubsu.ru

Подписи Бурылина М.Ю.
ЗАВЕРЯЮ
Начальник управления кадров Финкин