

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Пламенное атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное определение рения затруднено из-за низкой чувствительности его определения, а электротермическая атомизация рения в графитовой печи экспериментально практически не наблюдается. Причины такого поведения до сих пор объяснены недостаточно. Определение фтора, хлора и других галогенов методом атомно-абсорбционной спектроскопии до последнего времени было затруднено. Появление атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра сделало реальным определение галогенов по спектрам поглощения их двухатомных молекул с использованием традиционных атомизаторов. Применение теоретического и экспериментального подхода в изучении атомизации элементов и образования молекул в традиционных атомизаторах, с целью оптимизации методических условий атомно-абсорбционного (АА) и молекулярно-абсорбционного (МА) определения элементов является актуальным.

Диссертационная работа Зайцевой П.В. направлена, во-первых, на обоснование и разработку алгоритма термодинамического моделирования (ТДМ) термохимических процессов образования двухатомных молекул галогенов в графитовой печи, учитывающий основные этапы температурно-временной программы, реальный химический состав системы и ее неравновесность, во-вторых, на изучение термохимических процессов образования фтор- и хлорсодержащих двухатомных молекул в графитовой печи, атомов рения в пламенном и электротермическом атомизаторах для АА и МА анализа.

Сведения, полученные с помощью ТДМ о протекании термохимических процессов пламенной и электротермической атомизации рения помогут в установлении причины низкой чувствительности его АА определения в пламенах и графитовой печи. Разработанный алгоритм ТДМ позволит описывать термохимические процессы при вариации операционных условий анализа, изменении состава пробы и химических модификаторов, применении различных способов градуировки при МА анализе. Все вышперечисленные факты свидетельствуют об **актуальности** работы Зайцевой П.В.

Диссертация Зайцевой П.В. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 156 наименований. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, включая 92 рисунка, 14 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, определены цель и задачи исследования, приведены положения, составляющие научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Освещены методология исследования, структура и сведения об апробации на конференциях различного уровня и публикациях по результатам исследований в виде 4 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 12 публикаций в прочих научных изданиях.

Первая глава посвящена изучению атомизации рения. Рассмотрены литературные данные по АА (пламена и графитовая печь) и атомно-эмиссионному (пламя) определению рения. Описание удачно дополняют сводные таблицы показывающие, что в большинстве случаев определение рения возможно только в высоко обогащенных по топливу пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид причем с низкой чувствительностью. Показано, что в некоторых случаях наблюдается поглощение атомов рения в графитовой печи только при максимально высоких температурах стадии атомизации. Однако вызывает сомнение предположение автора о неприменимости методических указаний МУК 4.1.1711-03, сделанное на основе данных из единственной работы [6] от 1966 г. - «Однако в 2003 г. появились отечественные методические указания [24] по определению аммония

перената в воздухе с использованием пламени ацетилен-воздухуказанные методические указания неприменимы для практической реализации». Следует отметить, что данные методические указания имеют статус «действующие».

Основной частью первой главы является изучение атомизации рения с помощью метода ТДМ, основанного на анализе поведения многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы и расчета ее полного равновесного химического состава в экстремуме термодинамического потенциала при учете большинства возможных в равновесии индивидуальных веществ. Полученные результаты ТДМ представлены в виде различных зависимостей, что обеспечивает легкость их восприятия. В работе показано, что определение рения методом пламенной АА спектрометрии возможно только в сильно восстановительных пламенах ацетилен-дinitрооксид и ацетилен-кислород, причем в очень узкой области исходных составов газов пламени. Полученные результаты не противоречат имеющимся экспериментальным данным.

Также с использованием известного алгоритма ТДМ оценена возможность электротермического АА определение рения. Полученные результаты ТДМ демонстрируют, что в условиях графитовой печи рений должен восстанавливаться на стадии пиролиза до металлического состояния, что обуславливает низкую эффективность его атомизации даже при предельно высоких температурах стадии. Показано, что присутствие в пробах матричного элемента молибдена, приводит к полному подавлению АА сигнала рения за счет его связывания с молибденом и его карбидами. Полученное в работе расчетное термохимическое поведение рения в графитовой печи хорошо подтверждается опубликованными экспериментальными данными.

Вторая глава посвящена второму направлению диссертационного исследования – электротермическому молекулярно-абсорбционному определению (ЭТ-МА) фтора и хлора. Глава содержит анализ литературных данных по ЭТ-МА определению фтора и хлора по поглощению их двухатомных молекул в графитовой печи. Возможно, выбранная тематика обзора имеет излишнюю широту охвата, однако правильный выбор источников литературы демонстрирует существование ряда проблем (помехи, трудности коррекции

фона, низкая чувствительность) в определении фтора, хлора и др. галогенов методом ЭТ-МА. Показана актуальность изучения термохимических процессов образования галогенсодержащих двухатомных молекул, также определены задачи дальнейшего диссертационного исследования.

В **третьей главе** на примере ЭТ-МА определения фтора предложен, разработан и опробован с использованием метода ТДМ алгоритм описания, изучения и прогнозирования протекающих при образовании SrF^g термохимических процессов. К числу недостатков следует отнести допущенные неточности и описки связанные с непринципиальными моментами. Так, автор указывает на отсутствие справочных данных в базе программного комплекса HSC для низших кристаллогидратов нитрата и нитрита стронция, основных нитратов и нитритов стронция (таблица 3.1.) (стр. 59). Однако в таблице 3.1 (стр. 81) продемонстрированы только стандартные энтальпии образования конденсированных фторидов и оксидов различных металлов. На стр. 88 ошибочно указано $\Delta H_{298}^0(\text{SF}_2^g)$ вместо $\Delta H_{298}^0(\text{SrF}_2^g)$.

В целом предложенный автором алгоритм ТДМ и опробованные на примере SrF^g условия моделирования термохимических процессов образования двухатомных галогенсодержащих молекул в графитовой печи, позволяют получать результаты, достаточно близкие к экспериментальным данным, и дают возможность теоретически изучать методические условия анализа для дальнейшей их оптимизации.

В **четвертой главе** проведена проверка разработанного в третьей главе алгоритма ТДМ на основе сравнения с опубликованными данными по ЭТ-МА определению фтора по поглощению молекул CaF , BaF и AlF в ходе, которой была выполнена его корректировка. Правильность скорректированного алгоритма ТДМ доказана хорошим совпадением расчётных и экспериментальных кривых пиролиза и образования CaF , BaF и AlF .

Особый интерес представляют результаты, полученные в ходе изучения термохимических процессов образования газообразных молекул AlF^g в присутствии матричных модификаторов нитратов бария и стронция, поскольку известно, что сигналы молекулярного поглощения AlF в отсутствие

модификаторов не наблюдаются. Согласно расчетам, использование нитратов бария и стронция позволяет удерживать фтор до более высоких температур стадии пиролиза и испарения. Разработанный алгоритм ТДМ позволяет подобрать и обосновать применение химического модификатора при ЭТ-МА анализа галогенов. Также сделано важное заключение о том, что количество химического модификатора не должно превышать количество химического агента.

Пятая глава посвящена экспериментальному и теоретическому электротермическому определению хлора по молекулярному поглощению InCl и SrCl . В работе экспериментально установлены оптимальные параметры ЭТ-МА определения хлора по поглощению молекул InCl и найдено, что лучший предел его обнаружения в воде (0.5 нг) достигнут при использовании рутения в качестве перманентного модификатора, по сравнению с Pd или Zr/Pd модификаторами. Однако вызывает сомнение утверждение автора «Правильность разработанной методики подтверждена анализом природных вод (таблица 5.1)» (стр. 129). Поскольку из таблицы 5.1. видно, что в стандартном образце HAMILTON-20 найденное содержание хлора составило 50.1 ± 3.2 мг/л (градуировка по NaCl) при аттестованном значении 64.8 ± 4.39 мг/л.

Далее в работе с помощью ТДМ спрогнозированы матричные неспектральные помехи ЭТ-МА определения хлора по поглощению InCl^g . Обнаружено, что присутствие алюминия, галлия, кальция, железа и ионов фтора в близких и меньших количествах к химическому агенту (In), будут приводить к потере хлора в газовую фазу графитовой печи уже на стадии пиролиза. Данный факт необходимо учитывать при разработке методики ЭТ-МА определению хлора. Адекватность разработанного автором алгоритма ТДМ также подтверждается исследованиями, проведенными в отношении процессов образования SrCl , в результате которых получены результаты сопоставимые с экспериментом.

Представленные в работе выводы и заключения обобщают результаты, полученные в работе, и указывают на перспективы дальнейшего развития темы.

Новизна полученных диссертантом результатов не представляет сомнения. Автором впервые с помощью разработанного алгоритма ТДМ изучены термохимические процессы атомизации рения в графитовой печи в различных пламенах (ацетилен-кислород, ацетилен-динитрооксил, ацетилен-воздух, водород-кислород) и установлены причины низкой чувствительности его АА определения. Кроме того разработанный алгоритм ТДМ дает возможность теоретически изучать и описывать наблюдаемые экспериментально процессы при ЭТ-МА анализе, определять возможные виды матричных неспектральных помех, проводить выбор способа градуировки и др., т.е. помогает оптимизировать методические условия анализа.

Считаю, что все изложенные диссертантом результаты достоверны, а сделанные на их основе выводы хорошо обоснованы, поскольку полученные автором результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными других исследователей.

Диссертационная работа Зайцевой П.В. безусловно является научно и практически значимой поскольку разработанные диссертантом алгоритм ТДМ может быть использован для изучения механизмов образования других двухатомных молекул галогенов, не рассмотренных в диссертационной работе, а также фосфора и серы, пригодных для метода МА определения.

Несмотря на общее положительное заключение о работе, к ней имеются вопросы и замечания. Часть из них изложена по тексту при характеристике отдельных глав диссертации.

1. В диссертационной работе при проведении равновесного ТДМ использовались программные комплексы HSC 5.0 и HSC 6.1, а адиабатические температуры горения и составы газов пламени находили с использованием программного комплекса TERRA. Чем вызвана необходимость в использовании при ТДМ не одного, а трех программных комплексов?

2. Из расчетных зависимостей логарифма количества ренийсодержащих веществ от параметра α (рис. 1.1 (а), 1.2(а) и 1.8), видно, что начальная задаваемая концентрация рения и учитываемая при ТДМ была разной. Почему?

3. Считаю, что утверждение «Конвертирование фтора в конденсированный SrF_2^c из фторсодержащих соединений определяется их энтальпией образования» является в корне неверным (глава 3.5, стр. 80 *Влияние химической формы фтора в анализируемых растворах на термодинамические процессы образования молекул SrF*). Из законов термодинамики известно, что пределом самопроизвольного течения реакции при $P, T = \text{const}$, т.е. условием равновесия, служит достижение минимального значения энергии Гиббса, а не энтальпии образования. Кроме того стандартная энергия Гиббса химической реакции не может быть критерием направления или предела самопроизвольного протекания химического взаимодействия в условиях отличных от стандартных. Поскольку рассматриваемые в диссертационной работе процессы протекают при отличных от стандартного состояния условиях, то конвертирование фтора в конденсированный SrF_2^c из фторсодержащих соединений определяется значением свободной энергией Гиббса, которая является функцией температуры, давления и количеств веществ $G=f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$. Согласно полученным в работе расчетам, нахождение примесей фтора AlF_3 не влияет на эффективность образования молекул SrF^g , несмотря на то, что значение $\Delta H_{298}^0(\text{AlF}_3) < \Delta H_{298}^0(\text{SrF}_2)$, это также указывает на неверность вышеуказанного утверждения.

4. В главе 3.6.1 «Катионные помехи» предпринята попытка прогноза матричных неспектральных помех при определении фтора по молекулярному поглощению SrF с помощью простого сравнения справочного значения стандартной энтальпии образования для SrF_2^c со значениями для фторидов и оксидов металлов. Однако полученные результаты ТДМ по катионным помехам в случаи присутствия натрия доказывают, что применение такого прогноза не всегда приводит к их сопоставимости с моделированием из-за причин, описанных в п. 4. Поэтому предложенный список катионов с $\Delta H_{298}^0(\text{MeF}_x^c) \leq \Delta H_{298}^0(\text{SrF}_2^c)$ и $\Delta H_{298}^0(\text{MeF}_x^c) \leq \Delta H_{298}^0(\text{Me}_x\text{O}_y^c)$, для которых было рекомендовано выполнять ТДМ с целью установления степени их влияния на образования SrF_2^c может быть неполным.

5. С учетом всех приближений методов ТДМ, какова точность результатов работы?

Указанные замечания носят непринципиальный характер и не принижают значимости диссертационной работы Зайцевой П.В. как завершенной научно-квалификационной работы, выполненной на высоком современном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа базируется на достаточном числе исходных данных и расчетов. Она написана грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Таким образом, в целом по актуальности, научному уровню, теоретической и практической значимости, новизне и объему полученных результатов диссертационная работа Зайцевой П.В. «Изучение термохимических процессов атомизации элементов и образования молекул в традиционных атомизаторах (на примере рения, фтора и хлора)» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Зайцева Полина Владимировна, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:
научный сотрудник лаборатории аналитической химии федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИМЕТ УрО РАН), кандидат химических наук

Майорова Анна Владимировна

Почтовый адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101;
тел.(343)232-91-04;
e-mail: imeturoan@mail.ru.

Подпись Майоровой А.В. зав. лабораторией
14 сентября 2016 г.

В.И. Козлов