

## О Т З Ы В

**официального оппонента на диссертацию Волженина Артема Владимировича «Возможности атомно-абсорбционной спектрометрии с двух-стадийной зондовой электротермической атомизацией», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия**

Диссертационная работа А.В. Волженина посвящена актуальной проблеме аналитической химии – разработке экспрессных и надежных методик количественного определения следовых количеств элементов в сложных по химическому составу объектах различной природы. Особое значение экспрессный количественный анализ имеет при изучении геологических пород на содержание в них благородных металлов (БМ). Поэтому тема диссертационной работы, посвященная оценке возможностей атомно-абсорбционной спектрометрии с двух-стадийной зондовой электротермической атомизацией для анализа сложных по составу образцов, является важной и весьма актуальной. Актуальность данной работы усиливает тот факт, что в ходе ее выполнения автором обоснованы и разработаны методики определения БМ в геологических объектах и некоторых токсичных металлов в биологических объектах.

**Научная новизна** работы заключается в том, что разработанные параметры двух-стадийной зондовой атомизации с использованием приставки АТЗОНД в сочетании с методом ААС-ЭТА (прибор Thermo ICE 3500) позволили автору разработать новые методики определения БМ в образцах горных пород и руд и Cd и Pb в биологических пробах. Эти методики не требуют полного переведения проб в раствор, что позволяет значительно упростить процесс пробоподготовки и сократить время проведения анализа, а также в 10 и более раз снизить неселективное поглощение основы. Достигнутые пределы обнаружения ряда аналитов (например, Au  $3 \times 10^{-3}$  и Pd  $7 \times 10^{-3}$  г/т в геологических объектах) ниже прямого ААС-ЭТА метода определения и сопоставимы с комбинированными методиками, включающими сложную подготовку проб к анализу.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что установленные автором параметры двух-стадийной зондовой атомизации с использованием приставки АТЗОНД могут быть адаптированы к использованию данной приставки для работы с другими серийными атомно-абсорбционными спектрометрами. Разработанные методики анализа геологических и биологических проб внедрены в практику работы Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Достоверность результатов выполненной работы подтверждена методом «введено-найдено» с использованием государственных стандартных образцов определяемых благородных и эссенциальных тяжелых металлов, а также контролем правильности полученных результатов с использованием независимых методов анализа (ИСП-АЭС, ИВА).

Диссертация, объёмом 109 страниц машинописного текста, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 210 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, содержит 28 рисунков и 10 таблиц.

Во введении обоснована актуальность и цель данной работы, определены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, сформулированы защищаемые положения, представлена структура работы, а также ее апробация и личный вклад автора.

В литературном обзоре (глава 1), посвященном анализу проблем пробоподготовки и определения следовых количеств элементов в различных объектах, подробно рассмотрены существующие методы разложения проб (включая кислотное, микроволновое и пробирное разложение, галогенирование, соосаждение, сорбцию и фракционное концентрирование), а также современные инструментальные методы анализа геологических и биологических проб и чистых веществ. Особое внимание в обзоре уделено существующим методам устранения матричных влияний на аналитический сигнал. Выводы из литературного обзора позволили автору обосновать актуальность задач его диссертационной работы.

Во второй главе “Экспериментальная часть” подробно описано используемое в работе оборудование и программное обеспечение, а также даны характеристики объектов исследования и стандартных образцов. В этой же главе приведены результаты исследований по оптимизации параметров инструментального определения аналитов с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической двух-стадийной зондовой атомизацией (ДЗА-ЭТ ААС), а именно, температурной программы, положения зонда относительно графитовой кюветы, величины потока аргона, условий наиболее полного концентрирования аналита на вольфрамовом зонде. Было показано, что при эффективности улавливания аналита от 15 до 30% метод двух-стадийной зондовой атомизации (ДЗА) позволяет более чем на порядок снизить фоновый уровень сигнала, тем самым увеличить соотношение сигнал/фон.

Третья заключительная глава посвящена разработке методик инструментального определения Au, Pd в геологических объектах и отходах металлообрабатывающей

промышленности и токсичных металлов в биологических объектах методом ДЗА-ЭТ ААС. Для этого автором были подобраны оптимальные условия температурного режима на стадиях пиролиза и атомизации, а также массы вносимой в атомизатор пробы образца, изучено влияние основы на улавливание и удерживание аналита на поверхности вольфрамового зонда и определены оптимальные количества кратности улавливания аналита при анализе реальных образцов. Было показано, что используемый в работе подход позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки, заменив разложение образцов (сложных по химическому составу) в микроволновой печи на кратковременную (до 30 мин.) обработку смесью кислот. Аналитические возможности разработанных автором методик были оценены методом «введено-найдено», а правильность - сопоставлением полученных результатов с данными независимых методов анализа - атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и инверсионной вольтамперометрией (ИВА). Результаты сравнения показали хорошую сходимость данных, полученных с помощью разработанных методик, с данными арбитражных методов. Весь комплекс выполненных исследований позволил автору разработать методики анализа, позволяющие определять Au, Pd в геологических объектах с пределами обнаружения 0.003 и 0.007 г/т соответственно, а также Cd и Pb в крови быков с пределом обнаружения 0.01 и 0.2 мкг/л.

Автореферат диссертации соответствует содержанию работы и оформлен в соответствии установленным требованиям. Основные защищаемые положения сформулированы и раскрыты. По результатам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемом научном журнале, индексируемом в системе SCOPUS, 1 - в рецензируемом научном журнале из перечня ВАК (RSCI) и 5 тезисов конференций. Апробация работы проходила на международных и всероссийских конференциях в 2016-2019 гг. Заключение и выводы диссертационной работы в целом отвечают на вопросы, поставленные в целях и задачах исследования.

По работе имеются следующие вопросы и замечания.

1. Структура работы несколько диспропорциональна – Глава 1 (обзор литературы) составляет более 50% всего объема содержательной части работы. На мой взгляд, значительный объем текста из раздела 1.8 первой главы можно было перенести в раздел 2.3 второй главы при описании экспериментальной части работы и в главу 3 для сравнения разработанных автором методик с существующими.
2. В разработанных автором методиках анализа биологических образцов набор определяемых токсичных металлов (вернее ограничение только двумя металлами –

Pb и Cd) практически ничем не обоснован. А также не понятно, почему пределы обнаружения (ПО) этих металлов в биологических объектах приведены в единицах мкг/л, а не в мкг/кг?

3. В защищаемых положениях указывается на разработку методики определения содержания Ag, Au и Pd в образцах горных пород и руд, но в третьей главе, в заключении и выводах говорится только о методиках определения Au и Pd.
4. Не понятно, почему при изучении возможности концентрирования БМ на зонде из суспензии руды добавка раствора сравнения вводилась не в исходную суспензию, а на 5-м цикле концентрирования (стр. 71)?
5. На мой взгляд, несколько странным выглядит увеличение точности определения Au и Pd при переходе от однократного к пятикратному улавливанию (Табл.5, стр.72)? Чем это можно объяснить?
6. В разделе «Заключение» (стр. 82) указывается, что в числе других была разработана методика определения содержания цинка в биологических объектах. Однако в тексте диссертации об этом сказано дословно следующее «При определении содержания Zn в крови применение ДЗА не требуется ввиду высокой концентрации цинка и невысокого уровня помех. Однако в случае более низких содержаний ДЗА определение Zn с концентрированием не вызовет проблем». В чем же тогда состояла разработка методики?
7. Обозначения на рисунках 10-13 (рисунки выполнены в черно-белом варианте), плохо различимы и плохо воспринимаются, к тому же на рисунках 10 и 11 на оси абсцисс отсутствует размерность, а на рисунках 12 и 13 – обозначение этой оси.
8. Список литературы оформлен не по единому образцу, а в некоторых ссылках отсутствует название статей (например, ссылки 12,13, 147,150-153), но, главное, на какой-то стадии составления списка произошел сбой и многие номера ссылок не соответствуют действительности (в большинстве случаев это отмечается во втором разделе 1-й главы).
9. В списке сокращений (стр.5) отсутствуют некоторые используемые в тексте сокращения, например, ФК, ИР, ДДП-САЭС.
10. В тексте диссертации встречаются пропуски слов (например, на стр. 6 строка 5 и 16 и стр. 39 предпоследняя строка) и досадные опечатки (например, на стр. 20 вместо тетрафторбромата калия везде указан тетрафторборат калия, на стр. 10 вместо г. Барнаула местом проведения X конференции «Аналитики Сибири и Дальнего

востока» указан г. Новосибирск, а на стр. 36 вместо «ПО» - предела обнаружения написано «ПДК» - предельно-допустимая концентрация).

Указанные недостатки и замечания не умаляют достоинства и научную значимость представленного диссертационного исследования и не влияют на его положительную оценку. Представленная работа выполнена на высоком профессиональном уровне и решает актуальные методические и практические задачи в области аналитического контроля сложных по составу природных объектов и промышленных образцов. Работа достаточно хорошо апробирована, основные результаты отражены в научных публикациях автора. На основании вышеизложенного считаю, что рассматриваемая диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), а ее автор Волженин Артем Владимирович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент  
начальник Химико-аналитического центра  
ФГБУН Институт водных и экологических  
проблем СО РАН,  
доктор химических наук  
адрес: 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1  
тел.: +7(3852)666442  
e-mail: [papina@iwep.ru](mailto:papina@iwep.ru)



Папина Татьяна Савельевна

21 ноября 2019 г.

Я, Папина Татьяна Савельевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Т.С. Папиной заверяю,  
ученый секретарь Института водных и  
экологических проблем СО РАН, к.ф.-м.н.



Д.Н. Трошкин