

УТВЕРЖДАЮ

И.О. ректора федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

к.т.н. Ефимов С. В.

« 10 » 02 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Гавриленко Наталии Айратовны «Аналитические системы на основе полиметакрилатной матрицы для твердофазной спектрофотометрии», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия

Актуальность темы. Метод твердофазной спектрофотометрии (ТФС) является одним из перспективных направлений развития химического анализа. Простота формирования и измерения аналитического сигнала, а также возможность концентрирования аналита в матрице делают ТФС удобным и высокочувствительным способом внелабораторного контроля, в частности в мониторинге загрязнения окружающей среды. Однако широкому применению метода ТФС мешает ряд обстоятельств. Во-первых, желательно, чтобы матрица была оптически прозрачной, тогда как обычно используемые матрицы (пенополиуретан и др.) малопрозрачны, и это снижает чувствительность метода. Во-вторых, недостаточно изучены закономерности иммобилизации фотометрических реагентов, механизм и кинетика извлечения аналитов, а также особенности протекания фотометрических реакций в объеме матрицы. Диссертант развивает новый подход к формированию прозрачных матриц. Предложены и запатентованы бинарные матрицы из полиметилметакрилата (ПММ) с добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ), изучены закономерности и особенности иммобилизации реагентов, выявлены особенности протекания фотометрических реакций в объеме матрицы, показана возможность экспрессного ТФС-определения широкого круга аналитов в разных объектах. Таким образом, по совокупности решаемых задач тематика исследований Н.А. Гавриленко является актуальной.

Научная новизна исследования и полученных результатов заключается, прежде всего, в получении, изучении свойств и аналитическом применении твердофазных систем (матриц) нового типа. А именно, прозрачный

полимерный материал получен путем радикальной сополимеризации метил-метакрилата и метакрилата кальция с добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ). Соответствующая бинарная матрица удачно сочетает гидрофильные и гидрофобные свойства и способна к иммобилизации широкого круга фотометрических реагентов. Установлены закономерности иммобилизации (твердофазной экстракции) разных реагентов в ПММ-матрицу. Диссертант показал, что в среде ПММ кислотнo-основные, окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования протекают с такими же закономерностями, что и в водных растворах. Созданы и прошли проверку на практике новые аналитические системы на основе ПММ для определения микроколичеств веществ методом ТФС.

Значимость полученных результатов. Результаты диссертационного исследования имеют как теоретическую, так и практическую значимость. Теоретически обосновано создание твердофазных матриц нового типа (бинарные системы ПММ+ПЭГ). Состав и свойства матрицы обеспечивают иммобилизацию аналитических реагентов в объеме матрицы и возможность достаточно точного определения малых количеств антиоксидантов, пищевых красителей, катионов металлов и других аналитов. Несомненно, полученные диссертантом результаты будут способствовать развитию теории твердофазной спектрофотометрии. В практическом отношении важно, что диссертантом разработаны простые и надежные методики количественного определения широкого круга биологически активных веществ. Часть методик прошла метрологическую аттестацию. После доработки многие методики могут быть использованы в испытательных лабораториях организаций и учреждений, контролирующих состав природных и сточных вод, лекарственных препаратов и продуктов питания.

Достоверность результатов и обоснованность выводов. Получению достоверных экспериментальных данных способствовал правильный выбор и квалифицированное применение современной измерительной аппаратуры (спектрометры, иономеры-потенциометры и пр.). Проведен большой по объему и логично спланированный эксперимент. Его результаты квалифицированно обработаны с использованием надежных методов статистической обработки экспериментальных данных. Выводы, сформулированные диссертантом, соответствуют поставленным задачам, результатам эксперимента, а также положениям, вынесенным на защиту.

Диссертация выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (гранты в рамках ФЦП), РФФИ и РНФ. Результаты, полученные в ходе проведенных диссертантом исследований, прошли широкую апроба-

цию на международных и всероссийских научных конференциях. Результаты, представленные в диссертации, полностью опубликованы в открытой печати. По материалам диссертации опубликованы две монографии, 40 статей, получены 17 патентов, аттестованы 3 методики. Статьи диссертанта опубликованы в таких престижных научных журналах как Talanta, Spectrochimica Acta, Food Chemistry, Journal of Analytical Chemistry и др.

Общая характеристика рецензируемой диссертационной работы. Формулировки цели и задач исследования, полученные диссертантом результаты, положения, вынесенные на защиту, а также формулировки выводов отвечают паспорту научной специальности 1.4.2. — аналитическая химия (химические науки); в частности, пунктам 2 и 4 паспорта.

Диссертационная работа состоит из 6 глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 318 страницах, содержит 97 рисунков, 80 таблиц. За исключением первой главы, в которой подробно изложены объект исследования и техника эксперимента, во всех последующих главах после краткого литературного обзора приводятся и обсуждаются экспериментальные данные, посвященные изучению отдельных вопросов – иммобилизации реагентов, использованию разных типов реакций (комплексобразования, окислительно-восстановительных, протолитических) в твердофазной экстракции, включая практическое их применение. Приведенные данные позволяют воспроизвести полученные результаты. Сами результаты грамотно и полно обсуждены с привлечением специальных знаний из области аналитической, физической химии. Достоинством диссертационной работы является большое число примеров конкретного применения разработанных аналитических систем для определения широкого круга аналитов.

Содержание автореферата в целом отвечает содержанию (основным положениям) рецензируемой диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

1. В тексте диссертации не охарактеризованы твердофазные ПММ-матрицы, которые использовались в ходе всего эксперимента. Не указаны толщина, площадь, объем и масса единичных образцов (пластинок). Не охарактеризованы оптические свойства этих пластинок. Не ясно, использовались ли при определении любых аналитов одни и те же пластинки или их подбирали в зависимости от того, какой аналит и на каком концентрационном уровне хотели определять. Возникает ряд вопросов. Воспроизводилась ли толщина пластинок при повторном их приготовлении? Как долго

сохраняются свойства пластинок как твердофазных экстрагентов при хранении пластинок с иммобилизованными реагентами и без них? В каких условиях хранить пластинки с учетом их гидрофильности?

2. Из приведенных данных не ясно, происходит ли концентрирование аналитов при их переходе из раствора в матрицу. В некоторых случаях указаны степени извлечения аналитов, но коэффициенты их концентрирования нигде не приведены. Особый интерес представляли бы данные о пределах обнаружения (C_{\min}) разных аналитов по предлагаемым экстракционно-фотометрическим методикам. Значения C_{\min} в некоторых случаях в диссертации приводятся (например, для пероксида водорода, с.177), но их следовало бы сопоставить с аналогичными характеристиками методик фотометрического определения тех же аналитов в водных растворах (при образовании тех же окрашенных соединений).

3. Как правило, метрологические характеристики разработанных методик (в частности, показатели правильности, прецизионности, селективности и экспрессности) не сопоставлены с такими же характеристиками стандартных методик (не только фотометрических). Возникает естественный вопрос: в чем, кроме отсутствия пробоподготовки, заключаются преимущества предлагаемых методик по сравнению с известными методиками определения тех же аналитов?

4. Приведенные в диссертации формулы (с.33-38) не пронумерованы, что затрудняет чтение и комментарии текста.

Некоторые замечания по тексту диссертации

1. Раздел 1.5 носит название «Экстракционные свойства ПММ». Однако свойства ПММ как твердофазного экстрагента в данном разделе не рассматриваются, в нем приведены результаты изучения кислотно-основных свойств матрицы ПММ. Очевидно, раздел 1.5 следовало назвать иначе.

2. Свойства ПММ-матриц как экстрагентов рассматриваются в разделе 2.3 на примере извлечения кислотно-основных индикаторов и в разделе 6.4 на примере красителей. Здесь следовало описать методику эксперимента, в частности, указать соотношения объемов фаз, время контакта фаз, начальные концентрации экстрагируемого соединения и другие характеристики, влияющие на степень извлечения. К сожалению, это не сделано.

3. Приведенные в табл. 2.1 данные о количестве реагента ПАН, экстрагированного в матрицу из водно-этанольных растворов (1,5 мкмоль/г),

противоречат данным, приведенным в виде рис.2.3 (с.59) – примерно 5 мкмоль/г. Количества реагента различаются втрое, хотя в обоих случаях начальная концентрация ПАН ($2,5 \cdot 10^{-4}$ М) одна и та же, как и концентрация этанола (25 %).

4. Несоответствия имеются и в другом примере: для растворов ртути с концентрацией 0,2 мг/л (10^{-6} Моль/л) значения ΔA в одном случае составляют 0,06 (рис. 3.6, с.116), в другом – примерно 0,12 (рис.3.8, с.118).

5. В табл. 2.3 (с.69) приведены значения формальных ред-окс потенциалов ДХИФ в растворе и ПММ, на рис. 2.16 (с.70) - их графические зависимости от рН. Графики имеют разные углы наклона, что указывает, согласно уравнению Нернста, на неодинаковость участия в реакции числа электронов и протонов в растворе и в матрице ПММ (при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм одинаковы). Возникает вопрос – как контролировали равенство форм в ПММ? И если их равенство обеспечивалось, то как объяснить участие разного числа протонов в реакции в разных средах?

6. При сравнении результатов определения H_2O_2 методами ТФС и титриметрическим диссертант утверждает, что по критерию Фишера обе дисперсии можно считать *«приближенными оценками одной генеральной совокупности»* (с.177), и проводит сравнение средних с использованием критерия Стьюдента. Однако данные табл.4.11. (с.178) говорят о противоположном: доверительные интервалы, а значит, и стандартные отклонения выборок различаются в 20 раз, и дисперсии в таком случае различаются в 400 раз, т.е. значимо ($F_{\text{табл}}=19$). По этой причине проводить сравнение средних по Стьюденту некорректно.

7. В тексте имеются терминологические неточности, неудачные формулировки и опечатки. Так, на стр. 89 в подписи к рис. 2.34 читаем «Зависимость количества адсорбированной формы... от оптической плотности...», то есть здесь перепутаны аргумент и функция. На некоторых рисунках перепутаны номера кривых. Неправильно назван рис.24 в автореферате, где говорится о влиянии рН на извлечение красителей, а на рисунке показана зависимость оптической плотности матриц, содержащих разные красители, от рН. Перечень мелких, но досадных недочетов можно было бы продолжить, но вряд ли это целесообразно.

Заключение. Вышеуказанные недостатки не меняют общее благоприятное впечатление о работе диссертанта. Рецензируемая диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как

научное достижение в области аналитической химии. Результаты проведенных исследований представляют интерес для исследователей, работающих в области спектрофотометрического анализа, химии полимеров и экологического мониторинга. а также будут интересны специалистам контрольно-аналитических лабораторий. Материалы диссертации могут быть использованы в учебном процессе высших учебных заведений при подготовке специалистов в области химии и экологии (МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Самарского ГУ, ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, НИ Томского ГУ, НГУ и др.). В частности, при преподавании учебных дисциплин «Аналитическая химия», «Анализ объектов окружающей среды», «Спектрофотометрический анализ», «Высокомолекулярные соединения» и т.д.

Рецензируемая диссертация полностью соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, с учетом последующих уточнений. Автор диссертационной работы Н.А. Гавриленко заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия.

Отзыв подготовила

Профессор кафедры органической и аналитической химии химического факультета ОмГУ им. Ф.М.Достоевского, доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия), профессор


Власова Ирина Васильевна

Почтовый адрес: 644077, Омск, проспект Мира 55 а. Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, химический факультет
Телефон +7(3821) 64-24-10. Электронная почта: vlaso-iri@yandex.ru

Отзыв заслушан, обсужден и одобрен на заседании кафедры органической и аналитической химии ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, протокол № 11, от 17.02.2023 г.

Зав. кафедрой органической и аналитической химии ОмГУ, доктор химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), профессор


Фисюк Александр Семенович