

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гавриленко Наталии Айратовны «Аналитические системы на основе полиметакрилатной матрицы для твердофазной спектрофотометрии» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

Одной из важных тенденций в современной аналитической химии является внедрение миниатюрных, недорогих и мобильных систем химического анализа, пригодных для массового использования. Большую роль в рамках данной тенденции играет развитие базы сенсорных материалов, сочетающих требуемые химико-аналитические характеристики с простотой получения и использования, экологической безопасностью и экономической целесообразностью. Одним из ключевых направлений в данной сфере является разработка аналитических реагентов и аналитических форм для спектрофотометрии и твердофазной спектроскопии, поскольку эти методы допускают применение различных портативных средств химического анализа, в том числе широко распространенных бытовых цветорегистрирующих устройств, таких как, например, смартфоны. Более того, оптический аналитический сигнал в подавляющем большинстве случаев может быть зарегистрирован невооруженным глазом, что существенно упрощает задачу анализа для конечного пользователя, не являющегося профессиональным аналитиком, и лежит в основе широко распространенных тест-методов.

В связи с этим тема рассматриваемой диссертационной работы, посвященной развитию нового подхода к созданию оптических сенсорных аналитических систем, заключающегося в использовании прозрачной аналитической среды на основе полиметакрилатной матрицы (ПММ) со свойствами твердофазного экстрагента, в том числе с иммобилизованными аналитическими реагентами, является, несомненно, **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что впервые получены систематические научные данные о возможностях использования ПММ в качестве бинарной твердофазной среды для иммобилизации аналитических реагентов, твердофазного концентрирования аналитов и проведения хромогенных аналитических реакций. Определены химико-аналитические характеристики иммобилизованных реагентов в матрице ПММ, а также особенности концентрирования аналитов и детектирования оптического сигнала с применением твердофазных аналитических форм на основе ПММ. Обоснованы возможности применения твердофазных хромогенных протолитических реакций, процессов окисления-восстановления и комплексообразования в среде ПММ для определения антиоксидантов, пероксидов, неорганических ионов и некоторых других аналитов. Показаны возможности упрощения процедуры химического анализа при использовании твердофазных аналитических форм на основе ПММ за счет

совмещения пробоподготовки и детектирования, а также за счет минимизации мешающих влияний со стороны матрицы образца.

Практическая значимость диссертационной работы связана с тем, что предложена универсальная прозрачная полимерная среда в качестве основы для создания твердофазно-спектроскопических реагентов для определения широкого круга веществ и даны практические рекомендации по ее использованию. Разработаны способы иммобилизации аналитических реагентов в матрице ПММ для создания твердофазных аналитических форм. Предложены пути практического использования этих форм для определения различных аналитов. Разработаны способы определения синтетических пищевых красителей, антиоксидантов, пероксидных соединений, катионов металлов и неорганических анионов с применением твердофазных аналитических форм на основе ПММ.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования, единообразием средств измерений, а также согласованностью между полученными результатами и литературными данными. Научные положения, выдвигаемые в диссертации, выводы и рекомендации обоснованы.

Диссертационная работа изложена на 302 страницах текста, содержит 163 рисунка и 109 таблиц и состоит из введения, 6 глав, заключения, основных выводов и списка литературы.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования. Обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. В первой главе изложены сведения из литературы об основных типах твердофазно-спектрофотометрических аналитических систем, используемых в аналитической химии, а также другая информация, необходимая для объективной оценки состояния дел в области, в которой выполнена работа. Далее описаны объекты исследования и техника эксперимента. В частности, даны принципы иммобилизации спектрофотометрических реагентов, исследования их свойств и установления химико-аналитических характеристик. В последующих главах детально рассмотрены и обсуждены научные данные, полученные по результатам исследований иммобилизации аналитических реагентов, протекающих с их участием реакций комплексообразования, окисления-восстановления, протолитических процессов, приведены сведения об аналитических возможностях изучаемых систем на основе ПММ.

Результаты исследований Н.А. Гавриленко прошли широкую апробацию. По материалам диссертации опубликовано 2 монографии, 40 статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК и/или библиографические базы данных РИНЦ, Scopus, Web of Science. Практическую значимость работы подтверждает наличие 17 патентов на изобретения и 3 аттестованных методик.

Диссертационная работа Н.А. Гавриленко характеризуется рядом **достоинств**. Среди них можно выделить широту охвата предлагаемых твердофазных

аналитических систем на основе ПММ и спектр решаемых с их помощью задач химического анализа. Внимательное сопоставление получаемых результатов с данными литературы и их критическое обсуждение с учетом опубликованных сведений. Детальность изучения физико-химических и химико-аналитических свойств реагентов в матрице ПММ, а также характеристик продуктов взаимодействия твердых аналитических форм с определяемыми веществами. Заслуживает внимания тщательность оценки аналитических характеристик визуально-колориметрического определения некоторых аналитов. Показательной с точки зрения преимуществ предлагаемых твердофазных аналитических систем является возможность реализации кинетических измерений методом фиксированного времени без использования дополнительных средств для остановки реакции, путем простого извлечения твердофазного носителя из анализируемого раствора, что продемонстрировано на примере определения роданид-ионов. Важным достоинством является четкость и последовательность доказательства универсальности среды ПММ для реализации многих аналитических реакций.

По работе имеются некоторые **замечания и вопросы**:

1. Главным предметом изучения в данной работе является предлагаемая для многообразных аналитических целей прозрачная полиметакрилатная матрица. Поэтому важной является информация об особенностях синтеза этой матрицы, обеспечивающих требуемые аналитические и оптические характеристики. При этом в диссертации дано только описание синтеза в общих чертах для полимера на основе полиметакрилата, полиэтиленгликоля и метакрилата кальция, без исчерпывающего указания всех факторов. Следовало бы детализировать методику синтеза. В тексте дается отсылка к патенту автора от 20.03.2006 г, при прочтении которого становится видно, что круг предлагаемых материалов гораздо шире: он включает сополимеры с акриловой кислотой, акрилонитрилом, стиролом и некоторыми другими компонентами. Возникает вопрос, какие же полимеры использовали или могут быть использованы в каждом конкретном случае при решении аналитических задач и что именно понимается во всех дальнейших главах под аббревиатурой ПММ? Эти аспекты в работе не обсуждаются.

2. В диссертации автор делает предположение, что за кислотно-основные свойства ПММ отвечают, в частности, ионы Ca(II) , карбонильные, а также углеводородные группы. Данное предположение не соотносится с классическими представлениями о свойствах этих центров. Так, известно, что константа устойчивости гидроксокомплекса CaOH^+ составляет всего $3 \cdot 10^1$, следовательно, константа кислотности ионов Ca(II) может быть оценена как $3 \cdot 10^{-13}$. Вряд ли такой слабый кислотный центр следует принимать во внимание, и уж никак нельзя считать «сильным», как упомянуто на стр. 41. Аналогично, вряд ли стоит относить к основным центрам сложноэфирную карбонильную группу, для которой pK_b лежит в диапазоне от -3 до -4. Предположение о каком-либо участии в брэнстедовских протолитических равновесиях углеводородных групп CH , CH_2 , CH_3 (стр. 44) также

кажется необоснованным, ведь хорошо известно, что алканы не обладают кислотными свойствами.

3. В аналитической химии известен ряд материалов для создания оптически прозрачных аналитических систем, подобных тем, что предложены в данной работе. Как справедливо отмечает автор в главе 1.1, к таким системам относятся желатиновые пленки, золь-гель материалы, фторуглеродные, полистирольные, поливинилхлоридные и акрилатные пленки. В этой связи возникает ряд вопросов, связанных с преимуществами предлагаемых в диссертационной работе материалов по сравнению с известными. Например, что выделяет ПММ с точки зрения химико-аналитических характеристик? Каковы границы его применимости в отношении растворителей разной природы, высоких концентраций агрессивных кислот и щелочей, окислителей? Насколько воспроизводимы химико-аналитические характеристики матрицы ПММ от синтеза к синтезу?

4. Отдельные части работы посвящены вопросам определения суммарного содержания аналитов, что вызывает некоторые вопросы. Так, приведенный на рис. 4.24 веер градуировок для оценки антиоксидантной активности комплексом железа с фенантролином на ПММ очень широк (угловой коэффициент разнится примерно в 100 раз). В этих условиях ставится под вопрос возможность определения суммарной антиоксидантной активности в широком спектре образцов без предварительного знания их основных компонентов, так как антиоксидантный состав пробы будет сильно влиять на результат определения при одной и той же суммарной концентрации антиоксидантов. При разработке способа определения суммарного содержания катионов металлов (Fe, Cd, Co, Zn, Pb, Ni, Cu и Mn), для которого угловые коэффициенты отличаются более чем в 10 раз, использовали смесь с равными содержаниями определяемых веществ. Были ли какие-то предпосылки для выбора именно такой смеси и отражает ли ее состав соотношение данных металлов в изученных анализируемых объектах?

5. Одним из важных факторов, говорящих в пользу применения твердофазных реагентов, является эффект концентрирования аналитических форм в матрице, что повышает чувствительность прямого твердофазно-спектрофотометрического определения. Наличие этого эффекта можно легко доказать варьированием соотношения объема анализируемого раствора и массы сорбента – с ростом данного соотношения аналитический сигнал должен увеличиваться. К сожалению, ни в одном из обсуждаемых в работе случаев автор не прибегает к такому доказательству.

Сделанные замечания не снижают положительной оценки диссертации. Работа Н.А. Гавриленко выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

В целом, диссертационная работа Н.А. Гавриленко «Аналитические системы на основе полиметакрилатной матрицы для твердофазной спектрофотометрии»

отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, как научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в развитии теории и практики твердофазно-спектрофотометрических методов анализа. Диссертация представляет собой завершённое исследование, а ее автор, Гавриленко Наталия Айратовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия.

Главный научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

Апяри Владимир Владимирович



01.03.2023

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии

Телефон: +7 (495) 939-46-08, e-mail: apyari@mail.ru

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Подпись Апяри В.В. удостоверяю.

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
профессор



С.С. Карлов