

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Гончаровой Елизаветы Николаевны на тему: «Концентрирование и ВЭЖХ определение гидрофильных фосфорорганических соединений с помощью сорбента Hypercarb» по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Актуальность избранной темы. Актуальность диссертационной работы Гончаровой Е.Н. не вызывает сомнений. Она посвящена определению нескольких групп высокотоксичных фосфорорганических соединений, относящихся к маркерам химического оружия и распространенным неселективным гербицидам. Гидрофильный характер исследуемых аналитов и крайне низкие значения их предельно допустимых концентраций сделали нетривиальным поиск подходящих методических решений для их определения. Первое обстоятельство заставило автора отказаться от применения традиционных для ВЭЖХ алкилсиликагелей в пользу углеродных сорбентов, а второе – прибегнуть к высокоэффективному сорбционному концентрированию аналитов. Задачи оптимизации ВЭЖХ разделения и концентрирования в обсуждаемой работе решаются с помощью одних и тех же сорбентов на основе пористого графитированного углерода. По-видимому, выбор подобных сорбентов в некоторой степени был обусловлен всплеском общего интереса к углеродным материалам, который наблюдается в последние годы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Научные положения, вынесенные на защиту, промежуточные и основные выводы и рекомендации в диссертационной работе Гончаровой Е.Н. подробно аргументированы и логически обоснованы. Важнейшим достоинством рецензируемой работы, обеспечивающим научное обоснование полученных в ней результатов и выводов, является отдельное рассмотрение закономерностей стадий сорбции и десорбции аналитов и

исследование влияния различных факторов на их эффективность. Экспериментальную часть работы предваряет обстоятельный обзор литературы, в котором подробно рассмотрены свойства и применение наиболее распространенного коммерчески доступного пористого графитированного углеродного сорбента Supercarb. Несмотря на широкую известность указанного сорбента, его аналитические возможности для разделения и концентрирования алкил- и диалкилфосфоновых кислот были далеко не очевидны. В литературе встречаются лишь единичные статьи, посвященные решению этих вопросов с не вполне удовлетворительными результатами, и обосновать преимущества этого сорбента смогли только выполненные в работе экспериментальные исследования.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов диссертационной работы Гончаровой Е.Н. базируется на многообразии использованных современных технических средств измерений и критическом анализе полученных результатов. Идентификация аналитов в работе осуществлялась с использованием наиболее надежного масс-спектрометрического детектора, а результаты количественного анализа подвергались метрологической обработке в соответствии с общепринятыми нормами и правилами. Во всех случаях серии измерений состояли из не менее, чем 3 параллельных определений. Полученные в работе результаты не противоречат общепринятым представлениям о закономерностях динамики сорбционных процессов и развивают их применительно к разделению и концентрированию гидрофильных фосфорорганических соединений. Правильность разработанных методик определения указанных веществ в объектах окружающей среды и продуктах питания доказана на реальных объектах с использованием традиционного в аналитической химии принципа «Введено – найдено» в широком концентрационном диапазоне определяемых веществ.

Научная новизна. В работе впервые предложен и реализован оригинальный, защищенный патентом РФ способ ВЭЖХ определения алкил- и диалкилфосоновых кислот в водных растворах, основанный на ступенчатом градиентном элюировании аналитов растворами муравьиной кислотой в колонке с Nurecarb. Выбраны наиболее рациональные условия динамического сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения гидрофильных фосфорорганических соединений и разработаны схемы анализа их определения в реальных объектах. Наряду с патентом научная новизна диссертационной работы Гончаровой Е.Н. подтверждена 4 статьями в авторитетных научных журналах, входящих в ведущие наукометрические базы данных, а также докладами на представительных научных конференциях химико-аналитического профиля. Работу в целом отличает внутреннее единство и логическая завершенность. Результаты работы могут быть рекомендованы для дополнения существующих рабочих программ учебных дисциплин по направлению «Химия» и смежных направлений.

Практическая значимость. В диссертационной работе Гончаровой Е.Н. предложены новые методические решения для эффективного динамического сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения гидрофильных фосфорорганических соединений: алкилфосоновых, О-алкилметилфосоновых кислот, глифосфата, аминометилфосфоновой кислоты и глюфосината. Результаты работы нашли воплощение в предложенных схемах анализа водных объектов окружающей и продуктов питания (подсолнечное масло), позволяющих проводить экспрессное определение указанных соединений на уровне самых жестких санитарно-гигиенических и природоохранных норм. По сравнению с известными предложенные решения позволяют снизить пределы обнаружения и сократить время анализа.

Замечания и вопросы к работе не носят принципиального характера, а относятся скорее к форме представления полученных результатов.

1. Не совсем понятны критерии выбора перечня аналитов и актуальность определения некоторых из них. В этом перечне нет n-PrMPa и n-BuMPa, но присутствуют i-PrPA и i-BuMPa. Большое внимание в работе уделено разделению изомерных n-PPA и i-PPA, но насколько актуально их раздельное определение при решении практических задач?

2. Наличие максимумов на кривых проскока (рис. 29 и 36 диссертации) ещё не доказывает ионообменного механизма удерживания компонентов, как указывает автор на стр. 146. Подобные максимумы, возникающие вследствие вытеснения слабее удерживаемого компонента сильнее удерживаемым, рецензент наблюдал, в частности, при динамической адсорбции алифатических спиртов активным углем из потока газовой фазы.

3. Данные в верхней части рис. 25 (стр. 97) и не соответствуют данным в его нижней части. Имеющие весьма близкие коэффициенты емкости аминотетрафосфоновая кислота и глюфосинат (верхняя часть), разделяются в 4 раза лучше, чем глюфосинат и глифосат (нижняя часть), коэффициенты емкости которых различаются в 1,5 раза.

4. Проверку правильности разработанных методик в работе выполняли традиционным методом «введено-найдено» путем добавления известных количеств аналитов к пробам талой и речной воды после их пропускания через мембранный фильтр. Фильтрация – один из этапов пробоподготовки, и добавку к пробе следовало бы осуществлять до, а не после фильтрации.

5. При доказанной полноте сорбции и десорбции, довольно сложно объяснить весьма низкие в ряде случаев показатели повторяемости с относительным стандартным отклонением 0,12 – 0,15 (табл. 6 автореферата). По-видимому, этот показатель очень сильно зависит от

концентрации аналитов. В таком случае следовало бы привести зависимость повторяемости от концентрации.

Указанные замечания не имеют принципиального характера и не умаляют значимости выполненного диссертационного исследования.

Заключение. Диссертация Гончаровой Е.Н. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам) и критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Таким образом, соискатель Гончарова Е.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент: доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры аналитической химии Института химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Родинков Олег Васильевич



25.11.2019

Контактные данные:

Телефон +7(953)-140-49-49. Электронная почта o.rodinkov@spbu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9
Рабочий телефон – (812)-428-94-24. Электронная почта o.rodinkov@spbu.ru

Подпись сотрудника Родинкова О.В. удостоверяю

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА
Н.И. МАШТЕРА

