

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Карпухиной Евгении Александровны
на тему: «РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К АНАЛИЗУ АГРОХИМИКАТОВ
НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ
БУРОГО УГЛЯ МЕТОДАМИ ИК- И ОПТИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ»
по специальности 1.4.2 Аналитическая химия

Гуминовые вещества являются чрезвычайно трудным объектом анализа, т.к. являются сложнейшей смесью разнообразных веществ. Состав и их свойства меняются в зависимости от генезиса, климатических условий, и даже, к сожалению, от способов их выделения. Тем не менее, несмотря на отсутствие общепринятых требований к их стандартизации, эти вещества очень широко востребованы в сельском хозяйстве как недорогие и эффективные удобрения, кормовые добавки. На сегодняшний день только в нашей стране существуют десятки компаний, производящих гуминовые препараты, и все они сильно нуждаются в быстром, недорогом и достаточно точном методе производственного контроля и конечной оценки своих продуктов. Поэтому **актуальность** проблемы, попытка решения которой сделана автором данной работы, наряду с ее фундаментальной ценностью, не вызывает сомнений.

Автором работы был разработан ряд подходов, направленных на решение задач в этой области:

- **Впервые** обосновано количественное использование ИК-спектроскопии как неразрушающего, быстрого и сравнительно недорогого метода для определения массовой концентрации гуматов, силикатов, лигносульфонатов и мочевины в составе реальных агрохимикатов на их основе, причем как в сухих препаратах, так и в растворах, что особенно важно.

- **Впервые** проведено систематическое исследование пяти способов пробоподготовки при определении макро- и микроэлементов в составе гуминовых веществ методом ИСП-АЭС и показано, что применение того или иного способа зависит от целевой группы элементов.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современного поверенного оборудования, реагентов высокой чистоты, анализом стандартных образцов, использованием метода «введено-найдено».

Диссертационная работа состоит из обзора литературы (2 главы), экспериментальной части, 4 глав, посвященных результатам и их обсуждению, заключения и выводов. Объем работы составляет 156 страниц машинописного текста, 34 рисунка, 33 таблицы, 6 приложений. Список литературы содержит 229 ссылок.

Во **введении** отмечается актуальность, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту.

В **1 главе** литературного обзора (63 ссылки - с 1971 по 2024 гг.) рассматривается современное состояние исследований состава гуминовых веществ. Кратко изложено современное представление о строении этих сложных объектов, их классификация и некоторые методы определения их состава. Подчеркнуто, что методов характеристики ГВ чрезвычайно много, однако количественный анализ ГВ менее распространен и, по мнению автора, включает экстракционные, гравиметрические, хроматографические и спектроскопические (ИК, флуоресцентные, колориметрические) методы.

2 глава литературного обзора (126 ссылок – с 1954 по 2022гг.) посвящена методам анализа агрохимикатов на основе гуминовых веществ. Дана характеристика методам определения гуминовых и фульвокислот, лигносульфонатов и мочевины в агрохимикатах на основе гуминовых веществ. Кроме того, представлены методы определения тяжелых металлов не только в гуминовых удобрениях, но и БАДах на основе гуматов.

С учетом современного состояния проблемы обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

В главе 3 (экспериментальная часть) описаны объекты исследования, использованные реактивы и растворы, оборудование, методики пробоподготовки, методы обработки данных ИК-спектроскопии и элементного анализа, формулы для метрологической обработки результатов.

Главы 4, 5, 6 посвящены применению ИК-спектроскопии для количественного анализа гуминовых препаратов.

Логика каждой главы выстроена примерно одинаково: выбор подходящих полос в ИК-спектре объекта анализа, выбор режима съемки (НПВО или пропускание), оценка чувствительности (ПО) для выбранных полос, построение градуировки, выполнение определения целевого компонента и оценка правильности в разных диапазонах концентраций.

Для гуматов (глава 4) были выбраны 3 полосы 2855, 1560 и 1380 см⁻¹, годные для использования как в режиме пропускания, так и в режиме НПВО для диапазона концентраций 20-200 г/л, с погрешностью 10%, при условии совпадения образца для градуировки и анализируемого гумата. Если марки гуматов не совпадают, то можно использовать лишь полосу 1560 см⁻¹ в диапазоне концентраций 50-200 г/л и погрешность достигает 20%.

В главе 5 предложены условия прямого определения лигносульфонатов в диапазоне 10-100 г/л в водных растворах гуматов с наименьшей погрешностью при использовании полос ИК-спектров 1190 и 1090 см⁻¹. Подчеркнуто, что данная методика работает лишь в том случае, если для градуировки и последующего анализа используются одни и те же марки лигносульфоната и гумата. Предполагается в перспективе исследовать возможность распространения такого подхода на гуматы другого генезиса (почвенные или торфяные) и многокомпонентные смеси.

В главе 6 показана возможность определения мочевины в диапазоне концентраций 10-100 г/л в присутствии гуматов с использованием полос 1630

и 1600 см⁻¹ ИК-спектров. При этом для градуировки и анализа, как и в случае лигносульфонатов, необходимо использовать гумат одной и той же марки.

Глава 7 посвящена определению макро и микроэлементов в 3 гуминовых препаратах методом ИСП-АЭС – 24 металлов, а так же S, P, As, В. Проведено систематическое исследование пяти способов пробоподготовки, при этом показано – какой из пяти способов является наиболее подходящим для разных целевых групп элементов. Получен большой массив данных, представленных на рис.26-30. Показано, что для большинства элементов приемлемы два способа пробоподготовки – просто растворение в воде и микроволновое разложение с азотной кислотой. Такие токсичные элементы, как As, Co, Cr, Ni, Mn можно определять прямым вводом раствора, а с использованием микроволнового разложения – 20 элементов из 28.

Интересные данные представлены в таблице 27, где дано сравнение литературных данных и результатов данной работы. Очень важными являются данные раздела 7.8, где проанализировано возможное содержание микроэлементов в БАДах, в составе которых есть ГВ.

В **Заключении** автор подчеркивает практическую важность проделанной работы и показывает перспективы дальнейших исследований в этой области для эффективного и безопасного использования ГВ.

Диссертация соответствует специальности 1.4.2 Аналитическая химия, а именно следующим ее направлениям: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); математическое обеспечение химического анализа; методическое обеспечение химического анализа; теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; методы маскирования, разделения и концентрирования; анализ объектов окружающей среды.

Автором диссертации выполнен большой объем экспериментальной работы. Диссертация является законченной научно-исследовательской

работой, по результатам которой опубликовано 4 статьи, входящие в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендуемых в диссертационном совете МГУ и международные базы научного цитирования Web of Science, Scopus, RSCI. Опубликовано 10 тезисов докладов на международных и российских конференциях. Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертации.

Однако к диссертации имеется несколько вопросов/замечаний:

1. В разделе 2.1 **литературного обзора** упоминаются бразильские и американские стандарты определения ГВ в коммерческих продуктах. Но ведь есть и российские ГОСТы, например ГОСТ Р 54221-2010, почему о них нет информации? ИСО 5073, о котором идет речь в этой главе описывает метод определения ГК в углях и лигнитах, а не в коммерческих агрохимикатах. Ссылка [73] на это документ оформлена весьма странно.
2. Неоправданно много описания лигнина, и неясно, почему о нем вообще зашла речь, какую роль он играет в агрохимикатах на основе ГВ, для чего его добавляют, и почему важно определять его содержание. Это становится отчасти понятно только в конце раздела 2.2.
3. В **главе 3** следовало бы указать, при какой температуре высушивали гумат. Иногда использование температуры выше 60 °С приводит к изменениям в структуре и свойствах гуматов.
4. Для чего в таблице 3 у некоторых элементов указано несколько длин волн? Использовались ли несколько длин волн для некоторых элементов? Ведь в **главе 7** для каждого элемента указана только одна линия (см.табл.29)
5. В **главе 4** нет объяснения, почему автор использует для построения градуировочных графиков такой показатель, как % углерода, а не % гумата в растворе, который легко определяется по навеске растворенного гумата. Для чего вообще проводили определение ТОС, работая с ИК-спектрами?

6. Отдельный раздел этой главы 4 посвящен определению силикатов в гуминовых препаратах, хотя в диссертации такая цель не обозначена.
7. В главе 6 автором утверждается, что лигносульфонаты являются одним из наиболее часто встречающихся компонентов агрохимикатов на основе ГВ. Хотелось бы узнать – почему? Для чего определять соотношение гумата и лигносульфоната в агрохимикатах? Чему мешает или помогает лигносульфонат?
8. Вызывает вопрос наличие в исследованных гуматах таких элементов как Be, W, Sn, Li (глава 7). Откуда в гуматах появляется такая экзотика как бериллий? Хотелось бы убедиться, что это не ошибка. Тем более, что в представленных литературных источниках такие элементы не найдены.
9. Не вполне понятно включение в работу раздела 7.9, посвященного анализу стандартных образцов вод, почв и березового листа. Ведь для метода ИСП-АЭС есть утвержденные и аттестованные методики, с установленными метрологическими показателями, кажется нет смысла еще раз подтверждать на стандартных образцах, что данный метод работает с соответствующей точностью.

Указанные в отзыве вопросы и замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2 Аналитическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Карпухина Евгения Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,

Заведующий лабораторией микроанализа,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский

институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения

Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Тихова Вера Дмитриевна

12.03.25

подпись

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: _____

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

630090, (Субъект) г. Новосибирска, пр.Акад.Лаврентьева, д. 9,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский

институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения

Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Тел.: 7(383)3306554; e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

Подпись сотрудника НИОХ СО РАН Тиховой В.Д.

Ученый секретарь НИОХ СО

Р.А.Бредихин