

Отзыв

официального оппонента

на диссертацию Статкуса Михаила Александровича

«Новые способы динамического сорбционного концентрирования веществ в гибридных и комбинированных методах химического анализа»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 - аналитическая химия

Актуальность работы

В настоящее время основное место среди методов концентрирования занимает сорбционный, позволяющий сконцентрировать микроколичества компонентов из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента и без дополнительной реагентной обработки растворов.

Использование метода динамического концентрирования позволяет увеличить объемы пропускаемых растворов через фиксированную массу сорбента, что приводит к увеличению коэффициентов концентрирования и пропорциональному снижению пределов обнаружения определяемых компонентов. Динамический режим концентрирования, в отличие от статического, удачно сочетается с современными спектроскопическими методами в on-line режиме, что увеличивает возможности автоматизации анализа и гибридизации сорбционно-спектроскопических методов.

Продолжается поиск и исследование новых сорбционных материалов, способов модифицирования поверхности различных твердых тел с целью придания им специфических свойств, условий проведения концентрирования различных компонентов, а также поиск реагентов для их десорбции.

Несмотря на предложенный огромный перечень различных сорбентов для концентрирования ионов металлов, по-прежнему остается актуальным поиск способов реализации процесса концентрирования и его сочетания с современными многоэлементными методами анализа. Остается актуальной и задача концентрирования низких и сверхнизких концентраций различных органических соединений: полициклических ароматических углеводородов, фенолов, фталатов, фосфорсодержащих органических веществ и др. с целью повышения достоверности результатов их последующего определения методом высокочувствительной жидкостной хроматографии.

В этой связи работа Статкуса М.А., посвященная исследованию сорбционного концентрирования и разработке комплекса методик определения тяжелых, редкоземельных металлов и ряда органических соединений с использованием различных сорбентов, является *актуальной*.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Состоит из введения, 5 экспериментальных глав, включающих краткий литературный обзор по рассматриваемой проблематике, полученные экспериментальные данные, заключения, общих выводов, списка используемых сокращений, списка 302 использованных литературных источников, приложения. Работа изложена на 219 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 44 таблицы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и конкретные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы. Приведены положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, соответствие паспорту специальности 1.4.2 - аналитическая химия, апробация результатов работы, публикации и личный вклад автора.

Первая глава посвящена концентрированию ряда элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах, в том числе обработанных нафталином и парафином. В литературной части данной главы рассмотрены основные подходы по концентрированию химических элементов на целлюлозных фильтрах перед их последующим определением. Одним из заключений по литературному обзору является целесообразность сорбционного концентрирования элементов в виде их гидрофобных соединений на целлюлозных фильтрах перед их последующим определением непосредственно в фазе фильтра рентгенофлуоресцентным методом. В качестве реагента предложено использовать пирролидиндитиокарбаминат (ПДТК), образующий гидрофобные комплексы с большим количеством химических элементов. Проведены систематические исследования извлечения пирролидиндитиокарбаминатных соединений элементов в динамическом режиме на целлюлозных фильтрах в зависимости от природы и концентрации извлекаемого иона (на примере кадмия), концентрации реагента, скорости потока раствора через концентрирующую колонку, природы фильтра (обычных целлюлозных и нитроцеллюлозных фильтрах и целлюлозном, обработанном нафталином или парафином). На основании проведенных исследований сделано предположение об извлечении ПДТК-комплексов элементов по двум механизмам: сорбционному и фильтрационному. Вклад фильтрационного механизма возрастает при увеличении концентрации извлекаемого иона элемента, а низкие концентрации элемента, несмотря на гидрофобность ПДТК-комплекса и возможность их агрегации в растворе, извлекаются на модифицированной и даже на немодифицированной целлюлозе по сорбционному механизму. Показано, что для достижения количественного

извлечения элементов из реальных природных вод необходимо использование парафинизированных фильтров и введение коллектора.

Во второй главе на основании рассмотрения опубликованных данных автор делает заключение о перспективности использования для целей концентрирования элементов сорбентов с нековалентно закрепленными группами, и на примере сорбентов, модифицированных некоторыми β -дикетонами, рассматривается развитие способов использования этих сорбентов для концентрирования редкоземельных элементов из растворов. В качестве матриц, в основном, использованы сверхсшитый полистирол (ССПС) и гексадецилсиликагель ($\text{SiO}_2\text{-C16}$). Водорастворимые β -дикетоны извлекали из водной среды, а реагенты с высокой гидрофобностью из водно-этанольных растворов. На примере 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБА) показано, что гексадецилсиликагель менее эффективен, чем ССПС, а сорбционное модифицирование позволяет получать более устойчивые сорбенты для динамического концентрирования, чем сорбенты полученные импрегнированием. Методом ИК-спектроскопии в варианте нарушенного полного внутреннего отражения показано, что при сорбции из раствора реагент преимущественно находится в порах матрицы, а при импрегнировании - на ее поверхности, что обуславливает легкость удаления реагента с поверхности при пропускании водных растворов. Исследована сорбция лантана на сорбентах ССПС и $\text{SiO}_2\text{-C16}$ с нековалентно закрепленными β -дикетонами. Показано, что сорбенты с высокой поверхностной концентрацией реагента получены только для ФМБА и этот реагент выбран для дальнейших исследований. Установлено, что коэффициенты распределения лантана, независимо от природы матрицы, всегда выше при использовании сорбентов, полученных сорбцией реагента.

Третья глава посвящена применению фторопластовых полимеров для концентрирования гидрофобных органических веществ в динамических условиях. В литературной части акцентировано внимание на важность предварительного сорбционного концентрирования полиароматических углеводородов и ряда других гидрофобных органических соединений, возможности их количественной десорбции перед последующим ВЭЖХ-определением. В этом отношении, по мнению автора, перспективны фторопластовые сорбенты, поскольку извлечение на них гидрофобных соединений обусловлено лишь «распределительным» механизмом. В качестве сорбционных материалов для концентрирования гидрофобных веществ (ПАУ и бифенила) из водных растворов в динамических условиях в работе использованы дисперсные порошки фторопластов и фторопластовые капилляры. Показано, что удельная площадь поверхности дисперсных фторопластов, определенная из изотермы адсорбции азота, совпадает с расчетной величиной, найденной из площади проекции молекулы, а

коэффициенты распределения возрастают в ряду нафталин, бифенил и аценафтен в полном соответствии с ростом коэффициента их гидрофобности. Исследовано динамическое концентрирование нафталина с использованием фторопластов Ф-4ТГ, Ф-42Л, Ф-4ПН, Ф-4АН, Ф-4М, Ф-4МБ, Ф-40Ш и Ф-40П, а также бифенила и аценафтена с использованием фторопласта Ф-2М. При исследовании десорбции нафталина с дисперсных фторопластов в динамическом режиме установлено, что наиболее узкие пики наблюдаются при использовании фторопласта Ф-42Л, самые широкие - после десорбции с Ф-4МБ. При увеличении слоя сорбента, гидрофобности аналита и его количества наблюдается уширение пиков. Показано, что для десорбции ПАУ достаточно одного колоночного объема 75%-ного раствора ацетонитрила.

Показана возможность концентрирования аналитов на фторопластовых капиллярах в режиме полного (равновесного насыщения).

В четвертой главе приведены данные по использованию пористого графитированного углерода (ПГУ) для разделения и концентрирования гидрофильных органических веществ. В литературном обзоре данной главы рассмотрено применение ПГУ в виде неупорядоченных кристаллических графитовых лент, не содержащих функциональных групп, для разделения и концентрирования гидрофильных компонентов водных растворов. Исследовано извлечение фенолов (фенола, 2,4-диметилфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, 2-метил-4,6-динитрофенол 2-хлорфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола) и фталатов (фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата, монобензилфталата, монобутилфталата, диметилфталата, моноциклогексилфталата, диэтилфталата, моно-*s*-октилфталата, дифенилфталата, дибутилфталата, дигептилфталата, бис(2-этилгексил)фталата, диоктилфталата) на ПГУ Hupercarb. Показано, что все выбранные фенолы и фталаты с высокой степенью извлечения (80-100%) сорбируются на мини колонке с Hupercarb. Для десорбции фенолов и фталатов с поверхности ПГУ в настоящей работе предложено использование субкритической воды и показана высокая устойчивость ПГУ к водным растворам при высоких температурах. Установлено, что десорбция субкритической водой похожа на десорбцию ацетонитрилом, однако, устойчивость фталатов в субкритической воде из-за их гидролиза неудовлетворительная. Для десорбции фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола и 2,4-диметилфенола объем субкритической воды (175°C), необходимый для десорбции, даже меньше, чем соответствующий объем ацетонитрила. Для десорбции более устойчивых производных фенола необходимо увеличение температуры воды до 200°C.

ПГУ Hupercarb применен также для разделения и концентрирования алкилфосфоновых (АФК) и *O*-алкилметилфосфоновых (АМФК) кислот.

Показано, что АФК и АМФК практически не элюируются с поверхности сорбента водой, а введение в элюент небольших количеств карбоновых кислот приводит к весьма слабому удерживанию аналитов, особенно наиболее гидрофильных АФК. Способность фосфорорганических соединений эффективно извлекаться на сорбенте Hypercarb использована для их концентрирования в динамическом режиме. Для их десорбции исследованы водные растворы муравьиной кислоты, формиата аммония, метанол, ацетонитрил и аммиак, как при комнатной температуре, так и при использовании субкритической воды. Показано, что АФК удовлетворительно десорбируются 0,5 % водным раствором муравьиной кислоты, но хуже субкритической водой (175 °С). Эффективная десорбция всех фосфорорганических соединений достигалась раствором формиата аммония при комнатной температуре. Однако десорбция АМФК растворами формиата аммония менее эффективна, чем десорбция АФК. Оптимальными элюентами для ряда исследованных фосфорорганических соединений являются водные растворы аммиака с добавкой формиата аммония и растворы аммиака в смеси «вода-метанол», позволяющими достичь количественной десорбции аналитов.

Пятая глава посвящена разработке гибридных и комбинированных методик определения веществ в растворах, включающие их динамическое сорбционное концентрирование:

- сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, V(V) и Zn As(III), Bi и Se(IV) в речных, морских, болотных водах и почвенной вытяжке после их концентрирования в виде ПДТК-комплексов на целлюлозных парфинизированных фильтрах;
- сорбционно-спектрометрическое определение РЗЭ в природных водах с использованием сорбента на основе ССПС, модифицированного ФМБП, в off-line и on-line режимах. Методики опробованы при определении РЗЭ водах Карского и Белого морей. Правильность определения элементов в различных водных объектах подтверждена методом «введено-найдено»;
- проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение ПАУ и бифенила, включающее концентрирование на порошкообразном фторопластовом сорбенте Ф-2 М или в ПТФЭ капилляре. Достигаемые пределы обнаружения ниже ПДК для нормируемых ПАУ и бифенила. Правильность определения бифенила и некоторых ПАУ подтверждена методом «введено-найдено»;
- проточное сорбционно-ВЭЖХ-определение фенолов и фталатов с использованием пористого графитированного углерода и субкритической воды. Пределы обнаружения фенолов 0,6–2 мкг/л, что в 50 раз ниже по сравнению с их прямым ВЭЖХ-определением. Пределы обнаружения фталатов на уровне

10–35 мкг/л. Правильность определения фенолов и фталатов подтверждена методом ведено-найденно;

- жидкостно-хроматографическое и сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фосфорорганических веществ с использованием пористого графитированного углерода.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Предложен вариант концентрирования неравновесных форм As(III), Bi, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn в виде их комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом в динамическом режиме на целлюлозных и обработанных парафином целлюлозных фильтрах с последующим их определением в фазе фильтра рентгенофлуоресцентным методом.

Динамический режим предложен и для иммобилизации реagens (на примере β -дикетон) на поверхности гидрофобных сорбентов (гексадецилсиликагеля, сверхсшитого полистирола ССПС, поливинилиденфторида Ф2М, активного угля, непористого графитированного углеродного сорбента ENVI-Carb) и для эффективного концентрирования редкоземельных элементов из растворов в одном цикле анализа. Показано, что сорбенты, модифицированные реагентом в динамическом режиме, более устойчивы и извлекают РЗЭ с существенно более высокими коэффициентами распределения, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Для концентрирования РЗЭ из воды предложен устойчивый в динамических условиях сорбент на основе ССПС, модифицированный 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном (ФМБП).

Предложено использовать фторопластовые порошкообразные сорбенты и капилляры для динамического концентрирования гидрофобных ароматических соединений: нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена. Показано, что капилляры можно использовать и для количественного извлечения аналитов, и в псевдоравновесных условиях «твердофазной микроэкстракции».

Для концентрирования фенолов (фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола) и фталатов (монобутилфталата, моно-циклогексилфталата, монометилфталата и моноэтилфталата), а также ряда полярных фосфорсодержащих соединений (алкилфосфоновых и O-алкилалкилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата (N-(фосфометил)-глицина) и глюфосината (аммоний DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфината) предложен графитированный углеродный сорбент Nurcarb (ПГУ).

Для десорбции органических соединений с поверхности ПГУ предложено использовать субкритическую воду, обеспечивающую эффективную десорбцию аналитов, а после охлаждения в потоке – фокусирование аналитов в начале

хроматографической колонки. Градиентный режим элюирования предложен для увеличения удерживания полярных фосфорсодержащих соединений на сорбенте Nupercarb при использовании растворов муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на очень высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, в частности: ИК-спектроскопии при исследовании процессов модифицирования гексадецилсиликагеля, электронной микроскопии при исследовании модифицированных целлюлозных фильтров, ВЭЖХ при исследовании фенолов, фталатов и фосфорорганических соединений, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой при исследовании процессов концентрирования редкоземельных элементов, рентгенофлуоресцентного метода при определении элементов на фильтрах. Для оценки правильности разработанных методик использовались стандартные подходы: анализ модельных растворов и метод «введено-найдено». Объем проведенных исследований соответствует поставленным целям и достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Достоверность приведенных в работе теоретических расчетов по определению площади поверхности и сольватационных параметров Абрахама подтверждена практическими результатами.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Общие выводы по работе полностью соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Практическая значимость работы

Разработаны методики:

- сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения As(III), Bi, Co(II), Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn в питьевой, природной и сточных водах, включающий концентрирование элементов в виде их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах с пределами обнаружения на уровне 0,001-0,040 мг/л;
- сорбционно-ИСП-МС и проточного сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах с использованием в качестве сорбента сверхсшитого полистирола, модифицированного ФМБП, с пределами обнаружения на уровне десятых долей нг/л;

- проточного сорбционно-жидкостно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена с концентрированием на дисперсных фторопластовых сорбентах и внутренних стенках фторопластового капилляра, с пределами обнаружения 0,2 мкг/л;
- проточное сорбционно-ВЭЖХ-определение определения фенолов и фталатов, включающих сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, с пределами обнаружения на уровне 1,0–1,8 мкг/л фенолов и 10–35 мкг/л фталатов;
- ВЭЖХ-МС разделения/определения ряда фосфорорганических соединений с использованием пористого графитированного углерода и градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты, с пределами обнаружения на уровне 0,04–0,3 нг/мл.

Выработаны рекомендации по:

- определению условий группового концентрирования ионов металлов в виде неравновесных форм на тонкослойных целлюлозных фильтрах;
- получению нековалентно модифицированных сорбентов иммобилизацией реагента в потоке и их использованию для концентрирования химических элементов;
- применению фторопластовых дисперсных сорбентов и капилляров для концентрирования гидрофобных ароматических соединений;
- использованию субкритической воды в качестве десорбирующего агента.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Статкуса М.А. результаты имеют большое теоретическое и практическое значение для развития научных исследований в области динамического сорбционного концентрирования химических элементов и различных классов органических соединений сорбентами различной природы, его сочетания с различными физико-химическими методами анализа. Соискателем предложены способы динамического концентрирования химических элементов в виде гидрофобных соединений на целлюлозных парафинизированных фильтрах с последующим их определением непосредственно в фазе фильтра рентгенофлуоресцентным методом, иммобилизации реагента на твердой поверхности носителя с последующим концентрированием редкоземельных элементов и их определением в десорбирующих растворах масс-спектрометрическим методом.

Соискателем разработаны подходы к динамическому концентрированию гидрофобных органических соединений гидрофобными сорбентами на примере дисперсных фторопластов и капилляров и полярных органических соединений пористым графитированным углеродом с последующим их определением

методом высоко эффективной жидкостной хроматографии, в том числе, с использованием субкритической воды в качестве десорбирующего раствора.

Разработанные методические подходы по динамическому сорбционному концентрированию химических элементов и органических соединений и его сочетанию с спектроскопическими методами определения элементов или хроматографическими методами определения органических соединений в различных объектах могут быть использованы для развития и совершенствования соответствующих методов анализа.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях предприятий, занимающихся контролем загрязнения природных объектов токсичными химическими элементами, органическими соединениями; таких как организации Госсанэпиднадзора, Госкомприроды, Росгидромета, центров стандартизации и метрологии, водоканалов, а также в других санитарно-химических лабораториях промышленных предприятий. Возможности практического использования результатов диссертационной работы подтверждаются их использованием при определении элементов и органических соединений в различных природных водах.

Результаты исследования представляют несомненный научный и практический интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся разработкой сорбентов и методик сорбционного концентрирования различных компонентов и их последующего определения спектроскопическими и/или хроматографическими методами.

По материалам диссертационной работы опубликовано 37 печатных работ, в том числе монография, 30 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия», получено 2 патента РФ на изобретение. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня.

Содержание автореферата соответствует основному содержанию диссертационной работы. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5 и 6 «Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова», работа логично изложена и аккуратно оформлена.

В работе приведен большой объем экспериментальных и теоретических данных, их обстоятельная интерпретация. Однако, по материалу диссертации следует сделать некоторые замечания, как общего плана, так и частного характера.

Замечания общего плана:

1. Не совсем удачна формулировка цели работы «Разработка комплекса высокочувствительных гибридных и комбинированных методов...». Во-первых, все-таки методик, а не методов, поскольку, например, сорбционно-ВЭЖХ-метод был предложен ранее. Во-вторых, формулировка цели должна быть направлена на решение какой-либо научной проблемы, как это указано в п. 2.1 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова» № 33 от 18.01.2019 г. с внесенными изменениями № 542 от 08.05.2019 г. *«Диссертация на соискание ученой степени доктора наук должна быть научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, либо решена важная научная проблема, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения...»*
2. Не ясна четкая цель работы и, соответственно, «красная нить», на которую нанизываются все разделы работы, формулирующая общую проблему, на решение которой направлена работа, и определяющая ее целостность. «Описание проблемы. Постановка задачи» в каждом разделе оказывают благоприятное впечатление, и как бы, определяют круг проблем, рассматриваемых в разделе. Однако, с другой стороны, разбивают работу на мелкие не связанные между собой части, как по используемым сорбентам, так и по методам анализа. Каждая глава написана как отдельный труд и отсутствует взаимосвязь между главами. Автору необходимо было бы перед всей работой сформулировать общую проблему, на решение которой она направлена, и которая бы позволила связать воедино использование автором совершенно разные сорбенты, разные аналиты и методы анализа.
3. В заключении ко всей работе необходимо было сформулировать, что все-таки нового сделано автором в методе динамического концентрирования, дать объяснение, в том числе и во введении к работе, почему выбраны именно эти известные и исследованные сорбенты и эти аналиты.

Замечания частного характера:

4. Заявление автора о сорбции низких концентраций пирролидиндитиокарбаминатных комплексов металлов (0,1-0,5 мкг) по «сорбционному» механизму требует более веских доказательств. Из приведенных в таблице 1.1 (стр. 24 диссертации) данных следует, что при пропускании малых объемов растворов (3 мл) сорбция комплексов отсутствует, что маловероятно в случае «сорбционного» механизма, когда концентрация комплекса мала, а возможная «сорбционная емкость» фильтра велика. *(К сожалению, в данном разделе совершенно отсутствуют значения*

сорбционной емкости фильтра или какой-либо другой параметр). Снижение степени извлечения при увеличении объема пропускаемого раствора до 50 мл может быть связано с проскоком мелких частиц комплексов через крупные поры фильтра. Низкая концентрация кадмия и малый объем (3 мл) пропускаемого раствора не позволяют образоваться самостоятельной твердой фазе комплекса. Дальнейшее увеличение объема пропускаемого раствора до 15 мл приводит к образованию твердой фазы и наблюдается рост степени извлечения комплекса. При увеличении концентрации реагента с 0,001% до 0,1% степень извлечения комплексов кадмия снижается, что также считается подтверждением «сорбционного» механизма, но тогда, почему, низкие степени извлечения такой же концентрации (10 мкг/л) кадмия при его извлечении из природных вод (табл. 5.4 стр. 143 диссертации) в присутствии 0,1 % раствора реагента автор связывает с образованием карбоната кадмия?

Возможен ли различный «механизм» извлечения на немодифицированном и парафинизированном фильтрах, как это следует из рис.1.4 (стр. 30 диссертации), на котором приведены СЭМ-фотографии фильтров, содержащих по 100 мкг железа и свинца (в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов)? На фотографии отчетливо видно отсутствие какой-либо посторонней фазы (ПДТК-комплексов) на немодифицированном фильтре и явное присутствие самостоятельной фазы на парафинизированном фильтре.

5. Аномальный вид динамической выходной кривой сорбции пивалоилтрифторацетона (ПТФА) на рис. 2.1 (стр. 48 диссертации) автор считает вкладом дополнительной сорбции на стенках соединительных капилляров и магистралях перистальтического насоса. Однако, в этом случае суммарное извлечение ПТФА на всех поверхностях и фильтре значительно возросло бы, а соотношение $C/C_{исх}$ стремилось бы к 1. Делать заключение о скорости массопереноса при концентрациях реагентов различающихся в 10-100 раз не совсем корректно.

Практически одинаковые значения минимально определяемой концентрации редкоземельных элементов, полученные в off-line режиме при концентрировании из 500 мл и в on-line режиме при концентрировании из 10 мл, еще можно объяснить различными объемами десорбирующего раствора, но каким образом можно объяснить различие в найденном содержании редкоземельных элементов в Карском и Белом морях, относящихся к Северному ледовитому океану, в 1000 раз (табл. 5.6 стр. 147 диссертации и табл. 5.8 стр. 152 диссертации)? В данных таблицах приведены одни и те же цифры по содержанию, например празеодима, но размерность различается в 1000 раз, нг/л и мкг/л соответственно.

6. Не достаточно аргументированы преимущества использования субкритической воды в качестве десорбирующего раствора. При использовании субкритической воды не достигается количественная десорбция фенолов, фталатов, фосфорорганических соединений, а часть соединений подвергается превращениям в результате их гидролиза. Достижимая степень десорбции значительно меньше, чем при использовании широко используемых элюентов, например ацетонитрила. Какие преимущества использования субкритической воды в качестве десорбирующего агента? Только возможность хроматофокусирования некоторых соединений?
7. В работе встречается ряд некорректных формулировок. Например, на стр.138 диссертации написано «относительное стандартное отклонение единичного определения большинства элементов не превышает 0,1 во всем диапазоне концентраций», но относительное стандартное отклонение является статистической величиной, рассчитываемой из ряда параллельных определений, а не единичного определения. Во-вторых, фраза «...во всем диапазоне концентраций», (надо понимать от $C_{\text{мин}}$ до $C_{\text{макс}}$), как минимум, противоречит определению минимально определяемой концентрации.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены. В работе представлен большой объем экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Диссертационная работа Статкуса М.А. «Новые способы динамического сорбционного концентрирования веществ в гибридных и комбинированных методах химического анализа» представляет законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и предложены новые научно обоснованные и экспериментально доказанные технические решения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в развитии теории и практики сорбционных методов концентрирования химических элементов и органических соединений в динамическом режиме и их сочетания с различными методами определения.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов, представленная диссертационная работа «Новые способы динамического сорбционного концентрирования веществ в гибридных и комбинированных методах химического анализа», отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к

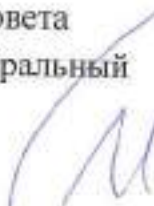
докторским диссертациям, критериям, определенным пп. 2.1 – 2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а ее автор - Статкус Михаил Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
старший научный сотрудник НИ-2
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»

Лосев Владимир Николаевич

14.11.2022 г.

Подпись Лосева В.Н. заверяю
Ученый секретарь Ученого Совета
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»



И.Ю. Макаручук

тел. раб. +7(391)206-20-10

тел. моб. 8-913-537-77-29

E-mail: losevvn@gmail.com

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»