

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук Статкуса Михаила Александровича на тему: «Новые способы динамического сорбционного концентрирования веществ в гибридных и комбинированных методах химического анализа» по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

**Актуальность выбранной темы.** Динамическое сорбционное концентрирование широко используется для определения самого широкого круга органических и неорганических аналитов при решении разнообразных аналитических задач и прочно вошло в арсенал современных методов пробоподготовки в химическом анализе. Его отличают высокая эффективность и технологичность. В силу большой популярности и хорошей изученности процесса динамической сорбции предложить что-либо принципиально новое в этой области достаточно сложно. В этой связи актуальность обсуждаемой диссертационной работы, в которой обоснованы несколько оригинальных, объединенных общим замыслом способов сорбционного концентрирования, не вызывает сомнений. Особенно важными представляются решаемые в диссертации вопросы интегрирования динамического сорбционного концентрирования в общую схему химического анализа.

В последние годы большую популярность завоевала так называемая твердофазная микроэкстракция, которая по существу является одним из вариантов статической сорбции. Однако аналитические возможности подобного варианта концентрирования ограничены небольшой массой сорбирующей фазы (0, 2 – 2 мг), и, соответственно, относительно небольшими количествами сорбируемых аналитов, которых недостаточно для достижения низких пределов обнаружения. Хотя используемые в обсуждаемой работе сорбционные колонки также отличаются миниатюрностью, масса сорбента в них составляет несколько десятков миллиграмм.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.** Научные положения, вынесенные на защиту, промежуточные и основные выводы и рекомендации в диссертационной работе Статкуса М.А. аргументированы и логически обоснованы. Достаточно ясно сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту. Для достижения поставленной цели диссертанту было необходимо обосновать выбор тех или решений задач сорбционного концентрирования аналитов, найти оптимальные схемы его инструментальной реализации применительно к выбранному методу конечного определения и оценить аналитические и метрологические возможности

предложенных методик. Практически все указанные задачи были успешно решены. Каждую главу диссертации, посвященную решению отдельной задачи динамического сорбционного концентрирования, предваряет обстоятельный обзор литературы, в котором подробно рассмотрены известные способы их решения.

Важнейшим достоинством рецензируемой работы, обеспечивающим научное обоснование полученных в ней результатов и выводов, является раздельное рассмотрение закономерностей стадий сорбции и десорбции аналитов и исследование влияния различных факторов на их эффективность. При этом автор не ограничивался разработкой конкретных пусть и нетривиальных схем анализа, а делал выводы о преимущественных областях применения предложенных им методических подходов и их ограничениях. В этом отношении показательна реализованная в работе возможность применения модели Абрахама для предсказания параметров удерживания различных веществ в системе: пористый графитированный углерод – субкритическая вода.

Другим примером может служить использование в работе основных положений линейной модели динамики сорбции для оптимизации сорбционного концентрирования. Автором установлены диапазоны линейности изотермы адсорбции большого числа аналитов, рассчитаны их коэффициенты распределения и внешнедиффузионного массопереноса, найдена максимальная скорость пропускания пробы через единицу объема сорбента. Эти обстоятельства усиливают аргументированность выводов и рекомендаций.

**Достоверность результатов и выводов.** Достоверность и правильность результатов и выводов диссертационной работы Статкуса М.А. у оппонента сомнений не вызывает. Они базируются на многообразии использованных современных технических средств измерений и критическом анализе полученных результатов. Обработка и статистический анализ экспериментальных данных, а также интерпретация полученных результатов были проведены с использованием современного программного обеспечения с применением общепринятых метрологических подходов. Апробация разработанных схем анализа проводилась на реальных пробах с использованием серийно выпускаемых средств измерений, внесенных в государственный реестр средств измерений

Основные результаты рассматриваемой работы опубликованы в 30 научных статьях в ведущих зарубежных и отечественных журналах, в нескольких книгах, включая монографию в соавторстве с научным консультантом, а также доложены на нескольких десятках международных конференциях химико-аналитического профиля с высоким рейтингом. Разработки автора защищены 2 патентами РФ на изобретение.

**Научная новизна.** Обсуждаемая диссертация содержит несколько новых методических решений, отличающихся друг от друга как по технике выполнения, так и по кругу определяемых веществ. Однако несмотря на это, работу в целом отличает внутреннее единство и логическая завершенность. Её объединяющим началом являются специфические возможности динамического сорбционного концентрирования аналитов, которые были успешно реализованы в работе.

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 пористым графитированным углеродным адсорбентом Hupercarb. Этот сорбент можно признать удачной творческой находкой автора диссертации. С его помощью также разработана оригинальная схема ВЭЖХ определения фенолов и фталатов в водных растворах, основанная на сорбционном концентрировании аналитов с их десорбцией субкритической водой.

Одним из важнейших результатов рецензируемой работы, обуславливающих её научную новизну, явилось сопоставление эффективности различных способов модификации сорбентов-матриц реагентами для сорбционно-ИСП-МС определения редкоземельных элементов в водных растворах. Установлено, что независимо от используемой матрицы динамическая сорбция реагента позволяет в несколько раз увеличить динамическую емкость получаемого модифицированного сорбента по сравнению с импрегнированием. С привлечением метода ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением автору удалось объяснить причину этого. В отличие от динамической сорбции в случае импрегнирования на поверхности сорбента образуются крупные ассоциаты молекул реагента, которые, во-первых, имеют не большую удельную поверхность, а, во-вторых, довольно быстро вымываются при пропускании водной пробы через сорбционную колонку.

Выявлены новые закономерности концентрирования элементов в виде неравновесных форм (комплексных соединений и взвешенных микрочастиц) на целлюлозных и обработанных парафином целлюлозных фильтрах. Установлен смешанный сорбционно-фильтрационный механизм удерживания тяжелых металлов на подобных фильтрах, обеспечивающий количественное извлечение аналитов с целью их последующего РФА определения непосредственно на фильтре. Выбраны оптимальные условия созревания осадков для определения аналитов.

**Практическая значимость.** Практическая значимость диссертационной работы Статкуса М.А. состоит, прежде всего, в создании комплекса методик гибридного и комбинированного определения важнейших органических и неорганических загрязнителей объектов окружающей среды в водных растворах с сорбционным концентрированием. В него вошли:

сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в водных растворах с концентрированием на сорбционных фильтрах;

сорбционно-ИСП-МС определение редкоземельных элементов в природных водах с концентрированием на сорбентах с нековалентно-иммобилизованным реагентом (фенилметилбензоилпиразолоном);

проточное сорбционно-ВЭЖХ определение полициклических ароматических углеводородов в водных растворах с концентрированием на фторопластовых сорбентах и капиллярах;

проточное сорбционно-ВЭЖХ определение фенолов и фталатов с концентрированием на пористом графитированном углеродном сорбенте и десорбцией субкритической водой;

сорбционно-ВЭЖХ определение фосфорорганических веществ с концентрированием на пористом графитированном углеродном сорбенте и градиентным элюированием аналитов растворами муравьиной кислоты.

По сравнению с известными предложенные решения позволяют снизить пределы обнаружения и сократить время анализа, повысить его экономичность.

Результаты работы могут быть рекомендованы для дополнения реализуемых в университетах РФ рабочих программ учебных дисциплин по направлению «Химия» и смежных направлений.

#### **Вопросы, замечания и спорные моменты обсуждаемой работы.**

1. В диссертации отсутствует описание методик определения важнейших для оценки эффективности сорбционного концентрирования величин ( $G$  и  $K_d$ ). Величина  $CE_{\max}$  почему-то значительно меньше 1 (табл. 5 автореферата), хотя по определению это отношение максимальной скорости пропускания пробы (несколько мл/мин) к объему сорбционной колонки (десятые доли мл) должно быть значительно больше 1.

2. В диссертации отсутствует важная для анализа реальных объектов информация о способах отбора природных вод, их хранения, консервации и подготовки к анализу. Сколько проб различных вод было отобрано и относятся ли приведенные значения  $S_T$  (табл. 5.6, 5.8) к одной или разным пробам одной и той же природной воды?

Подвергались ли отобранные пробы фильтрации и как эта процедура сказывается на результаты анализа?

3. По какой причине оптимизация условий извлечения элементов из потока водных растворов проводилась на немодифицированных целлюлозных фильтрах «синяя лента» (стр. 31 диссертации), и оправдали ли себя предшествующие этому попытки их модификации парафином и нафталином?

4. Спорным представляется суждение автора о преимуществе сверхсшитого полистирола по сравнению с гексадецилсиликагелем при сорбции ФМБП за счет образования комплексов с переносом заряда (стр. 17 автореферата). Отношение коэффициентов распределения ФМБП на указанных сорбентах близко к отношению их удельных поверхностей, и именно более высокая удельная поверхность полистирола, по мнению оппонента, является причиной этого преимущества.

5. По-видимому, одним из возможных решений проблемы равномерного нанесения больших количеств плохо растворимых в воде высоко гидрофобных реагентов на поверхность сорбентов могло бы стать их нанесение в виде паров из потока газовой фазы при повышенной температуре. Тем более, что  $\beta$ -дикетоны обладают для этого достаточно высокой летучестью.

6. Обращает на себя внимание (рис. 15 автореферата) значительно меньший пик наиболее тяжелого компонента - пирена по сравнению с пиками других исследованных в работе ПАУ. А как бы повел себя ещё более тяжелый бензапирен, ПДК которого во много раз ниже, чем у исследованных ПАУ?


Отмеченные выше замечания и вопросы являются малозначительными для общей положительной оценки диссертационной работы, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Содержание работы отвечает паспорту научной специальности 1.4.2 – Аналитическая химия. Автореферат объективно отражает содержание диссертационной работы, а содержание публикаций диссертанта объективно передает основное содержание диссертации. По мнению рецензента, рассматриваемая диссертационная работа является научно-квалификационной работой, которая может расцениваться как новое научное достижение в области аналитической химии.

**Заключение.** Диссертация Статкуса М.А. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.2 – «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 Статкус М.А. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – «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

 17.11.2022

Контактные данные:

Телефон +7(953)-140-49-49. Электронная почта [o.rodinkov@spbu.ru](mailto: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](mailto:o.rodinkov@spbu.ru)

Подпись сотрудника Родинкова О.В. удостоверяю

документ подготовлен  
в порядке исполнения  
трудовых обязанностей