

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Хабибуллина Владислава Рафаэльевича
на тему: «Определение компонентов мелкодисперсных систем
методом термолинзовой спектрометрии
с контролем точности измерений»
по специальности 1.4.2 Аналитическая химия

Актуальность тематики. Диссертационная работа В.Р. Хабибуллина нацелена на развитие относительно нового аналитического метода — термолинзовой спектрометрии (ТЛС). Таких диссертационных работ сравнительно немного, однако важность методических исследований для прогресса нашей науки не вызывает сомнений. Метод ТЛС относится к той же группе методов, что и классическая спектрофотометрия, но существенно превосходит ее по чувствительности и информативности. В отличие от спектрофотометрии, правильные результаты можно получить даже при сильном рассеянии света частицами пробы. Методом ТЛС можно исследовать не только состав, но и свойства объектов, как теплофизические, так и оптические. Это особенно важно при изучении дисперсных систем. В последние десятилетия метод ТЛС стал распространенным инструментом научных исследований, преимущественно медико-биологических. Тем не менее он изучен далеко не полностью (особенно в метрологическом отношении), не применяется в массовом аналитическом контроле и недостаточно известен российским аналитикам.

Логика развития метода ТЛС требует решения целого ряда научных проблем. В частности, необходимо выбрать наиболее информативные аналитические сигналы, оптимизировать способы их измерения, выявить источники погрешностей термолинзового анализа и повысить его точность. В истории спектрофотометрии последнюю задачу успешно решали в 1930–1950-х годах Шмидт, Швехла, Комарь и другие исследователи; в истории термолинзовой спектрометрии ту же задачу сейчас решают М.А.Проскурнин и его ученики, а также их коллеги из США и Японии.

Важно проверить возможность использования ТЛС в анализе высокодисперсных систем, весьма распространенных в природе и в технике. Систематические исследования в этой области не проводились, а влияние разных факторов на результаты измерения сигналов в дисперсных системах вообще не изучалось. Отсутствие соответствующих данных не позволяет оценить достоверность результатов медико-биологических исследований, в которых используется метод ТЛС. Исследования диссертанта направлены на решение именно этой научной проблемы. Таким образом, *тематика работы В.Р. Хабибуллина актуальна, причем как в практическом, так и в методологическом и метрологическом отношениях.*

Цель и задачи исследования. Целью своей работы диссертант считает *обеспечение точности измерения фототермических сигналов в ходе количественного анализа высокодисперсных систем методом термолинзовой спектроскопии.* С данной формулировкой можно согласиться. Диссертант уделил основное внимание именно измерению аналитических сигналов (температуропроводность, характеристическое время и др.), что и обеспечило возможность анализа высокодисперсных систем. Другие стадии анализа описаны довольно бегло, а селективность сигналов вообще не рассматривается. И это правильно: сложнейшая проблема повышения селективности ТЛС-анализа требует отдельного рассмотрения.

Задачи, которые следовало решить для достижения цели работы, изложены автором логично и четко. Однако **формулировка первой задачи требует уточнения (замечание 1).** Полагаю, что ее лучше было бы заменить следующей *«Выявить и оценить влияние различных инструментальных факторов на результаты измерения стационарных и времяразрешенных аналитических сигналов».* Здесь исключено упоминание систематических погрешностей измерения сигналов, поскольку диссертант оценивает их не вполне корректно (см. далее), и указано, какие именно величины измерялись.

Структура диссертационной работы. Диссертация В.Р. Хабибуллина включает введение, обзор литературы (глава 1), описание материалов и обо-

рудования (глава 2). Далее излагаются и обсуждаются результаты эксперимента (главы 3–6). Каждая глава заканчивается кратким резюме, сделано также общее заключение. Рукопись содержит 60 рисунков и 10 таблиц. Список литературы включает 274 источника, преимущественно англоязычные статьи, опубликованные в последние 15 лет.

Первая глава содержит обзор литературных данных по применению фототермической спектроскопии. К сожалению, автор уделит слишком большое внимание методу ТЛС как способу измерения теплофизических свойств материалов, а работы, посвященные применению ТЛС в химическом анализе (раздел 1.7), обсуждаются слишком бегло (замечание 2). Вероятно, данные по правильности, прецизионности, чувствительности, селективности и другим характеристикам известных методик ТЛС-анализа стоило бы сопоставить в виде таблиц. Желательно было бы выделить в особый раздел публикации, связанные с ТЛС-анализом дисперсных систем.

Вторая глава содержит краткое описание материалов и оборудования, использованных в работе. Методики измерений здесь не приведены, они разнесены по следующим главам. Замечаний по второй главе нет.

В третьей главе приведены данные о влиянии инструментальных факторов на результаты измерения аналитических сигналов в истинных растворах (водные растворы, содержащие комплексы 1,10-фенантролина с железом(II), а также этанольные растворы красителя Судан I). Автор поочередно варьировал более десятка факторов, связанных с конструкцией прибора, методикой измерений и особенностями исследуемых образцов. Все опыты параллельно проводились на трех разнотипных установках, причем каждый опыт дублировали 3–5 раз. Сопоставив полученные данные, автор выявил факторы, сильнее всего влияющие на результаты измерения сигналов (характеристическое время, температуропроводность и др.). На основании данного эксперимента диссертант оптимизировал методики измерений и дал рекомендации, на основании которых в МГУ был сконструирован и запущен в эксплуатацию новый ТЛС-спектрометр. В дальнейшем он был использован

для анализа дисперсных систем. Поскольку автор недостаточно подробно охарактеризовал этот спектрометр, возникает вопрос: **запатентована ли его конструкция и соответствующие способы измерений?**

Полученные в эксперименте значения сигналов можно было прогнозировать, проводя расчеты на основе известной модели Шена–Снука. Различия расчетных и измеренных характеристик (здесь и далее автор называет эти различия систематическими погрешностями измерений) для выбранных систем были невелики, но резко возрастали, когда концентрации аналитов или значения светопоглощения превышали некоторые пределы, зависящие от выбора установки. Серьезных замечаний по третьей главе нет.

Четвертая глава названа «Правильность термолинзовых измерений гетерогенных систем с низким оптическим поглощением». Описаны результаты исследования дисперсных систем, содержащие наночастицы оксида кремния или полистирола. В ходе эксперимента варьировали размеры и общее содержание наночастиц. Выявлена линейная зависимость термолинзового сигнала от суммарной концентрации наночастиц полистирола (c), начиная с 0,001 % масс (рис.39-41). Показано, что чувствительность определения наночастиц зависит от их размера. А вот показанная на рис. 45 сложная зависимость температуропроводности (D) от концентрации наночастиц вызывает сомнения. Все значения D находятся в интервале от 0,140 до 0,145, то есть различаются между собой в пределах случайной погрешности измерений ($S_r \approx 5\%$). **Влияние концентрации на температуропроводность надо было подтвердить статистическими расчетами, но это не сделано (замечание 3).**

В этой же главе автор показал, что отклонения сигналов от результатов расчетов по модели Шена-Снука тем больше, чем выше содержание наночастиц. Предложена модификация этой модели для прогнозирования теплофизических свойств высокодисперсных систем, выбраны условия измерений, для которых отклонения от теоретических прогнозов пренебрежимо малы. Кроме того, метод ТЛС применен для измерения температуропроводности и иных теплофизических параметров изученных систем. Результаты сопостав-

лены с данными, полученными методом теплового потока. Замечаний по этой главе нет.

Пятая глава посвящена измерению аналитических сигналов при изучении дисперсных систем с высоким светопоглощением. Исследуемые объекты: моно- и полидисперсные системы, содержащие оксиды графена (ОГ). Выявлена четкая зависимость температуропроводности от размера частиц. При прочих постоянных условиях увеличение размера частиц снижает аналитические сигналы. Предложено использовать в качестве вторичных аналитических сигналов нормированные значения температуропроводности. В этом случае наблюдается приблизительно линейная (в логарифмических координатах) зависимость нормированного сигнала от содержания ОГ в диапазоне от 0,001 до 7 мг/л. Показано, что количественному определению суммарного содержания наночастиц при высоком светопоглощении исследуемой пробы будут мешать различия пробы и эталонов по размеру частиц и окисленности аналита. Использование нормированных сигналов позволило диссертанту исследовать медленные фотоиндуцируемые процессы с участием ОГ.

К сожалению, ни в 4-ой, ни в 5-ой главе не обоснованы численные критерии, позволяющие отнести некоторую дисперсную систему к группе систем с низким или высоким светопоглощением (замечание 4). Это весьма важно, поскольку анализировать такие системы надо по-разному! Правда, в «Заключении» указано, что системы с оптической плотностью выше 0,035-0,05 относятся к сильно поглощающим. Однако не ясно, одинаков ли этот критерий для всех дисперсных систем или он зависит от природы и размера частиц дисперсной фазы, а также от конструктивных особенностей ТЛС-спектрометра. Следует также учесть, что высокое светопоглощение раствора может создаваться не дисперсной фазой, а дисперсной средой. В любом случае вопрос о критериях выбора того или иного способа измерений в ходе анализа дисперсных систем требует более детального обсуждения.

Шестая глава посвящена применению термолинзовой спектроскопии в исследовании фотохимических реакций с участием замещенных фталоциа-

нинов. Растворы этих соединений в некоторых растворителях проявляют аномальные теплофизические свойства, близкие к свойствам высокодисперсных систем. Диссертант считает проявление этих свойств следствием структурирования растворенных веществ, что весьма вероятно. Медленное изменение сигналов ТЛС во времени диссертант интерпретирует как следствие фотохимических процессов. Поскольку исследования, описанные в шестой главе, лишь косвенно связаны с изначально сформулированной целью работы, далее они не обсуждаются.

Соответствие содержания диссертации научной специальности.

Анализ содержания диссертации В.Р. Хабибуллина показывает, что в целом оно соответствует научной специальности 1.4.2 Аналитическая химия. В частности, следующим ее направлениям:

1. Теория методов аналитической химии;
2. Методы химического анализа;
3. Аналитические приборы;
4. Методическое обеспечение химического анализа.

Разумеется, некоторые разделы диссертации имеют прямое отношение и к другим научным специальностям — физической химии, теплофизике, оптике, метрологии и особенно к специальности 2.2.4 – приборы и методы измерений. Тем не менее связь проведенного исследования с аналитической химией выражена в наибольшей степени. Результаты данного исследования доложены на всероссийских и международных научных конференциях по аналитической химии, например, на IV съезде аналитиков России.

Как известно, термолинзовая спектрометрия – чисто физический метод; исследуя его возможности, диссертант химические реакции не проводил. Однако и постановка проблемы, и выбор модельных объектов, и обсуждение результатов работы - проведены именно с точки зрения химика. Кроме того, автор уделил значительное внимание изучению фотохимических и лазерохимических превращений определяемых веществ (главы 5 и 6). Поэтому можно

согласиться с отнесением данной диссертационной работы к области химических наук.

Степень обоснованности положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций. Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных автором выводов и рекомендаций не вызывают сомнений. Обращает на себя внимание большой объем проведенного эксперимента. Используются современные средства измерений, причем их выбор в каждом случае отвечает решаемым задачам. Шесть положений, вынесенных на защиту, не вызывают серьезных возражений, они оригинальны, экспериментально доказаны, хорошо обоснованы в ходе обсуждения результатов. Вместе с тем отмечу, что правильные по сути формулировки положений 5 и 6 стоило бы отредактировать. Выводы по работе не противоречат известным теориям термолинзового эффекта и соответствуют содержанию диссертации. Автореферат диссертации и публикации автора в полной мере отражают содержание диссертации.

Научная новизна и практическая ценность работы. Как официальный оппонент, я хотел бы выделить три важных результата исследования, имеющие, с моей точки зрения, несомненную новизну в рамках науки «Аналитическая химия».

1. Впервые экспериментально доказана возможность применения термолинзовой спектрометрии для количественного определения суммарного содержания частиц дисперсной фазы, начиная с 10^{-3} % масс.
2. Из полученных диссертантом данных следует, что при выборе оптимального способа ТЛС-измерений следует учитывать оптическую плотность исследуемой дисперсной системы. От того же фактора зависит и способ построения градуировок. Различия в размере частиц аналита должны приводить к снижению точности ТЛС-анализа дисперсных систем.
3. Впервые показана применимость модели Шена–Снука для теоретического прогнозирования аналитических сигналов, создаваемых частицами дисперсной фазы при низком содержании этой фазы (на уровне мкг/л) и

низком светопоглощении системы. Предложена модификация этой модели, позволяющая правильно прогнозировать аналитические сигналы дисперсной фазы при повышении ее содержания до нескольких мг/л.

Разумеется, диссертационная работа В.Р.Хабибуллина имеет не только научную новизну, но и практическую ценность. Здесь следует выделить ранжирование большого числа факторов по степени их влияния на величину аналитического сигнала и приводящих к отклонению этих сигналов от ожидаемых значений. С учетом полученных результатов диссертант сделал важные рекомендации (к сожалению, они не вынесены в отдельный раздел) по способам измерения температуропроводности и других сигналов. С учетом этих рекомендаций в МГУ был спроектирован и изготовлен ТЛС-спектрометр. Кроме того, диссертантом сделан ряд методических рекомендаций для разработчиков частных методик ТЛС-анализа.

Недостатки диссертационной работы. Как и любое нетривиальное научное исследование, диссертационная работа В.Р. Хабибуллина не свободна от недостатков. Некоторые замечания сделаны выше при обсуждении содержания отдельных глав. Однако работа имеет и недостатки общего характера, проявляющиеся во всех главах. А именно:

1. Хотя в целом диссертация и автореферат хорошо оформлены, в тексте присутствует довольно много терминологических неточностей, неудачных словосочетаний и даже синтаксических ошибок. Некоторые из них уже отмечались. Можно дополнительно указать такие странные термины, как «размер дисперсной фазы» и «размер оксида графена» (с. 106), «две противоположные динамики» (с. 107), «графитовые значения» (с.108), «тепловой анализ» (с. 111). Вряд ли химический анализ может «проходить непрерывно в течение 4 дней» (с. 115), вряд ли следует выражать в килодальтонах размер частиц при характеристике фракций (с.107). По-видимому, продолжать перечень неточностей не стоит, это досадные мелочи, не влияющие на значимость полученных результатов.

2. Более серьезным недостатком я считаю то, что правильность измерения сигналов диссертант оценивал по отклонению результата измерений от расчетного значения того же сигнала, вычисленного в рамках модели Шена–Снука (см. автореферат, с. 11). Результат такого расчета диссертант считает *истинным значением* измеряемой величины (см. диссертацию, с. 48 и далее). С точки зрения метрологии, это грубая терминологическая ошибка. «Истинные значения» физических величин вообще недостижимы, вместо них определяют близкие к ним «действительные» или «опорные» значения тех же величин (см. нормативные документы в области метрологии). Действительные значения измеряемых величин находят либо с помощью эталонов, либо (чаще) с помощью метрологически аттестованных референтных методик, заведомо более точных, чем испытываемая. Ни эталоны, ни референтные методики диссертант не использовал, заменив их расчетами, выполненными в рамках модели Шена–Снука.

Использовать результаты расчетов по некоторой модели в качестве опорных значений измеряемой величины можно (см. *РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения*, п.5.4). Однако это делают только в случае адекватности принятой модели; несоответствие модели и объекта недопустимо. Напомню, что модель Шена–Снука создавалась не для дисперсных систем, а для истинных растворов. Поэтому при измерении сигналов дисперсной фазы расчетные значения сигналов нельзя считать не только истинными, но даже опорными значениями. Отмечу также, что при отклонении измеренных значений от расчетных диссертант говорит о наличии *систематических* погрешностей, не проверяя статистическую значимость этих отклонений. Вероятно, такие отклонения действительно имеют систематический характер, но это должно быть доказано!

Из вышеизложенного следует, что систематические погрешности измерения сигналов диссертант оценивал некорректно. Методологию оценки систематических погрешностей следовало обсудить в тексте диссертации, приведя ссылки на нормативные документы. Может быть, диссертанту сле-

довало оценивать и сопоставлять не *погрешности*, а *неопределенности* измерений. Как известно, для оценки неопределенностей действительные значения и референтные методики не требуются.

3. Утвержденное название диссертационной работы предполагает использование ТЛС для выполнения количественных анализов. Диссертант должен был не только развивать метод ТЛС, но и применить его для количественного анализа дисперсных систем. Планировалась даже оценка систематических и случайных погрешностей такого анализа (см. формулировку третьей задачи). Снижение погрешностей анализа имеет даже большее практическое значение, чем снижение погрешностей при измерении сигналов. Тем не менее в диссертации не приведены погрешности анализа каких-либо модельных или реальных объектов. Нет таких данных и в опубликованных статьях диссертанта. Нет привычных для аналитиков таблиц типа «Введено–найдено», не вычислены пределы случайных погрешностей, для проверки результатов анализа не использованы какие-либо эталоны или референтные методики. В диссертации представлены лишь некоторые градуировки, указывающие на принципиальную возможность определения общей концентрации частиц дисперсной фазы (например, полистирола или оксидов графена), но результаты соответствующих анализов в диссертации не приведены. **Это наиболее серьезный недостаток диссертационной работы.** Однако вряд ли за этот недостаток диссертанта следует винить. Выполнение анализа множества моно- и полидисперсных объектов увеличило бы объем эксперимента не менее чем вдвое. А ведь объем уже выполненного эксперимента и значимость полученных результатов вполне достаточны для кандидатской диссертации.

Перечисленные выше недостатки работы и сделанные замечания не умаляют значимости данного исследования и не ставят под сомнение полученные диссертантом результаты.

Заключение. Тщательное изучение диссертационной работы, автореферата и ряда публикаций В.Р. Хабибуллина (в соавторстве) позволяет сделать следующие выводы:

1. Рецензируемая диссертационная работа выполнена по актуальной тематике и является завершенным научным исследованием. Содержание работы соответствует научной специальности 1.4.2 – Аналитическая химия. Работа оригинальна, имеет внутреннее единство, цель работы достигнута. Не вызывает сомнений личный вклад диссертанта в достижение цели. Положения, выносимые на защиту, выводы и практические рекомендации, сформулированные в диссертации, оригинальны, хорошо обоснованы и отвечают экспериментальным данным. Вышеперечисленные замечания и вопросы рецензента не умаляет общую высокую оценку данной работы.
2. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов и не включают данные, запрещенные к публикации в открытой печати. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в виде 7 статей (в соавторстве) в рецензируемых международных журналах, включенных в перечень ВАК и индексируемых в БД Scopus и Web of Science, например, в журналах «Наноматериалы», «Макрогетероциклы» и «Успехи физики». Результаты работы доложены на 5 представительных научных конференциях. Содержание автореферата и опубликованных работ трудов диссертанта полностью отвечает содержанию диссертации.
3. Диссертантом проведен объемный и логично спланированный эксперимент, в ходе которого установлен целый ряд новых фактов и закономерностей, относящихся к измерению аналитических сигналов компонентов высокодисперсных систем. Представленные в диссертации экспериментальные данные достоверны и правильно интерпретированы. Полученные результаты расширяют границы применимости метода термолинзовой спектроскопии и должны учитываться при разработке методик анализа

дисперсных систем (биообъекты, лекарственные препараты, наноматериалы, пищевые продукты и др.).

4. Результаты проведенного исследования имеют преимущественно фундаментальный характер. Уточнены границы применимости общепринятой в термолинзовой спектроскопии физико-математической модели Шена-Снука, эта модель модифицирована диссертантом, что расширило область ее применения. Вместе с тем работа В.Р.Хабибуллина имеет несомненную практическую ценность. Диссертантом изучено влияние целого ряда факторов на результаты измерения аналитических сигналов. На этой основе сделаны рекомендации для разработки нового ТЛС-спектрометра и для разработчиков частных методик анализа. Предложено использовать в качестве аналитического сигнала компонентов дисперсной фазы нормированные значения температуропроводности.

Полученные В.Р. Хабибуллиным результаты могут быть использованы в научно-исследовательских и ведомственных организациях, выполняющих работы в рамках Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники, а также организациях и лабораториях, занимающихся разработкой методик химического анализа и/или физико-химическими исследованиями дисперсных систем. Результаты могут быть также использованы в учебном процессе высших учебных заведений, готовящих специалистов в области аналитической химии, нано- и биотехнологий, материаловедения и теплотехники. В частности, среди них Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова, Университет науки и технологий МИСИС, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, другие государственные университеты Российской Федерации. Кроме того, полученные результаты и предложенные технические решения представляют интерес для коммерческих организаций и предприятий, в первую очередь химико-аналитического и теплоэнергетического профиля.

Считаю, что оппонируемая диссертационная работа В.Р. Хабибуллина является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и даны практические рекомендации, совокупность которых можно квалифицировать как *научное достижение в области аналитической химии*. Несомненно, автор диссертации является квалифицированным специалистом и сложившимся исследователем.

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 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Хабибуллин Владислав Рафаэлевич заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор

ПРОФЕССОР, кафедра органической и аналитической химии,

химического факультета,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского».

ВЕРШИНИН Вячеслав Исаакович

13 ноября 2024 г.

Контактные ДАННЫЕ:

тел.: _____, e-mail: _____

Вершинин Вячеслав Исаакович защитил докторскую диссертацию по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия в 1990 г. Доктор химических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ. Член бюро Научного совета РАН по аналитической химии.

Адрес места работы:

644077 (Омская область) г. Омск, пр. Мира, д. 55а,

ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, химический факультет.

Тел. _____; e-mail: _____

Подпись сотрудника химического факультета ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского» профессора В.И. Вершинина удостоверяю:

Ученый секретарь ОмГ



О.С. Рогалева

13 ноября 2024 г.