

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Хабибуллина Владислава Рафаэльевича**  
**на тему: «Определение компонентов мелкодисперсных систем**  
**методом термолинзовой спектроскопии**  
**с контролем точности измерений»**  
**по специальности 1.4.2. Аналитическая химия**

Метод термолинзовой спектроскопии (ТЛС) входит в группу методов фототермической спектроскопии (ФТС) основанных на регистрации явлений, связанных с тепловым нагревом образца за счет молекулярной абсорбции и безызлучательной релаксации возбужденных состояний в оптическом и ИК диапазонах электромагнитных волн. В методе термолинзовой спектроскопии используется явление теплового локального нагрева анализируемого образца, приводящее к возникновению локальной области с измененным показателем преломления в анализируемой среде. Формируется термооптический элемент, так называемая «термолинза», внутри анализируемого образца. Характеристики термолинзы связаны с теплофизическими свойствами анализируемого материала и с концентрацией определяемого вещества. ТЛС позволяет регистрировать изменения светопоглощения на уровне оптических плотностей до  $10^{-7}$ .

В настоящее время в аналитической химии методом ТЛС хорошо разработаны подходы к анализу гомогенных систем (истинных растворов). Основное внимание было уделено определению неорганических катионов и анионов в водных и водно-органических жидкостях. Выполненный цикл работ в этой области отмечен премией Международной академической издательской компанией «Наука» за цикл статей «Термооптические методы анализа» в Журнале аналитическая химия. Одним из награжденных за эти работы является научный руководитель данной диссертации профессор РАН Проскурнин М.А. Однако существует много гетерофазных систем – гетерофазные высоко дисперсионные объекты содержащие наноматериалы

(наночастицы металлов и их оксидов, квантовые точки и т.д.), биологические объекты, полимерные нано и микрочастицы. Такие системы могут одновременно участвовать в фото и термоиндуцированных процессах, что затрудняет количественный и качественный анализ компонентов этих систем классическими методами оптической спектроскопии (флуориметрия, ИК-спектроскопия, методы светорассеяния и т.д). ТЛС, напротив, за счет регистрации комплекса сигналов (основанных на тепловой и оптической природе) позволяет анализировать системы с протекающими побочными эффектами и определять компоненты этих систем. Однако, возникают проблемы с выполнением точных фототермических измерений и оптимизацией метода ТЛС для фототермического исследования высокодисперсных систем. Решение этих проблем **без сомнения являются актуальным направлением исследования по аналитической химии.** Сформулированы цели данной работы. Целью работы являлось обеспечение точности измерения фототермических сигналов в ходе количественного анализа высокодисперсных систем методом термолинзовой спектрометрии, а также развитие подходов к фототермическому анализу и исследованию свойств этих систем с учетом их физико-химических, морфологических и оптических свойств. Для достижения цели диссертантом были поставлены четыре основные задачи, которые были решены в процессе выполнения работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения полученных результатов (главы 3–6), заключения, основных выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы и опубликованных работ. Работа изложена на 159 страницах, содержит 60 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит более 270 работ.

Следует отметить, что метод термолинзовой спектроскопии позволяет помимо анализа вещества проводить исследования термофизических параметров объектов такие, как теплопроводность, температурный

показатель преломления среды, температуропроводность, регистрировать изменения температуры объекта с высокой точностью. Причем методом ТЛС эти определения выполняются бесконтактным способом. Эта особенность метода нашла свое отражение в обзоре работ по фототермической спектроскопии (Глава1), в котором также уделено внимание работам по определению теплофизических характеристик жидкостей и твердых тел с применением ТЛС. Контроль теплофизических характеристик среды позволяет проводить мониторинг реакций по изменению условий формирования термолинзы. В обзоре также представлены работы по количественным измерениям методом ТЛС и точности проведения термолинзовых измерений. В обзоре отмечается, что вопросы точности измерений не достаточно проработаны, а имеющиеся результаты носят несистемный характер.

Следует отметить экспериментальную часть работы. Экспериментальная работы выполнялась на созданных в группе термолинзовых спектрометрах. Применялась двухлучевая схема спектрометра, включающая индуцированный твердотельный лазер MGL-FN-532 (Changchun New Industries). Optoelectronics Tech с длиной волны 532,0 нм (TEM00) и зондирующий гелий–неоновый лазер длиной волны 632,8 нм (TEM00, 5,0 мВт). В термолинзовой спектрометрии очень важным условием при выполнении экспериментов имеет значения стабильный поперечный модовый состав лазерного излучения. Луч индуцированного лазера должен иметь поперечный модовый состав TEM00 (Гауссовское распределение интенсивности в поперечном сечении лазерного луча). В работе представлены схемы и характеристики спектрометров, отличающихся условиями фокусировки индуцирующего лазера на анализируемый образец. Использовались линзы с фокусным расстоянием 20, 30 и 40 см. Это позволило создавать термооптические элементы различных размеров. На термолинзовых установках, выполняли исследования в режимах рассогласования мод, т.е. когда радиусы перетяжек индуцированного и

зондируемого лазера не совпадают. Обычно радиус перетяжки зондирующего лазера меньше. В описании установок, к сожалению, нет характеристик регистрирующей системы. В подобных исследованиях при регистрации переходных процессов изменение интенсивности лазерного излучения фотоприемником следовало бы указать постоянную времени фотоприемника.

Последующие главы 3, 4, 5, посвящены правильности измерений в методе термолинзой спектрометрии. В ТСЛ основным измеряемым параметром исследуемых образцов является характеристическое время и температуропроводность. Оптимизации измерений этих параметров посвящены главы 3, 4, 5.

В главе 3 изучается правильность измерений для гомогенных систем. Исследования проводятся для истинных растворов, в которых не происходят химические реакции. Используются водные растворы комплекса 1,10-фенантролина с железом(II) и растворы Судан I в этаноле. Диссертантом метод ТСЛ и термолинзовая установка условно делится на отдельные блоки (факторы): лазеры (индуцирующий и зондирующий), положение кюветы, детектор, исследуемый образец и параметры измерений. Последовательно рассматриваются влияние каждого фактора на точность нахождения теплофизических характеристик. Далее приводится общая схема ошибок и вклад каждой группы на точность нахождения теплофизических характеристик. Такой подход оправдан и позволил выявить основные факторы влияющие на правильность определения. В работе показано, что наибольшую систематическую погрешность вносят: поперечная пространственная мода и размер перетяжки индуцирующего лазера. Изменение в перетяжке луча в 22,4% с периодом в сутки приводит к погрешностям нахождения характеристического времени в 50%. Проведенная оптимизация частоты периодического создания термолинзы показала, что при частоте прерывателя 0,02 Гц погрешность нахождения характеристического времени составляет не более 4%, увеличение частоты

приводит к погрешностям до 60%. По итогам проведенной работы предложена схема термолинзового спектрометра и оптимизированы параметры измерений, обеспечивающие высокую правильность и прецизионность фототермического анализа жидкостей.

В главе 4 рассматриваются вопросы термолинзовых измерений для гетерогенных, высокодисперсионных растворов. В качестве объекта исследования взяты наночастицы  $\text{SiO}_2$  в водном растворе с размером частиц 7, 12 и 22 нм. Проведена адаптация алгоритма нахождения температуропроводности и термолинзового сигнала к условиям измерения гетерогенных систем с побочными тепловыми эффектами (термофорез). С применением предложенных подходов рассмотрено возникновение термолинзы в различных диапазонах концентрации. Так до концентраций 10-15 мг/мл можно достоверно охарактеризовать систему. При этом обнаружено, что ТЛС обладает более высокой чувствительностью. Установлено, что с изменением размера частиц изменяется температуропроводность. Метод ТЛС для полистирольных наночастиц позволяет определять концентрацию наночастиц в диапазоне (0.5–150 мг/л) и контролировать их размеры.

В главе 5 исследовались высокодисперсные системы, обладающие высоким оптическим поглощением. Объектом исследования были стабильные водные дисперсии оксидов графена (ОГ) в широком диапазоне концентрацией. Продемонстрированы возможности, адаптированной в главе 4, модели обработки данных в определении концентрации оксида графена. Диапазон линейности составил 4 порядка с пределом определения 0.001 мг/л.

Порядок изложения материала представленного в главах 3,4,5 достаточно логичен – от простых гомогенных систем в главе 3 до более сложных гетерогенных систем с низким и высоким оптическим поглощением глава 4 и глава 5.

Найденные оптимальные условия регистрации термолинзового сигнала с контролем точности измерений (глава 3 и 4) в дальнейшем были

применены для аналитических целей. Исследовались макромолекулы металлов – замещенных фталоцианитов (глава 6), растворов п-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция в хлороформе и тетрагидрофуране, а также субпорфиразинов бора с различными заместителями. Термолинзовый сигнал и величина температуропроводности использовались как аналитический сигнал. Установление связи температуропроводности с концентрацией определяемого вещества является одно из важных достижений данной работы.

Достоинством метода ТЛС является изучение медленно протекающих процессов, позволяющих исследовать кинетику физико-химических процессов (сольватацию, фотообесцвечивание и другие процессы)

Полученные экспериментальные результаты не вызывают сомнения. Использование современного оборудования, корректное применение методов статистической обработки результатов эксперимента, а также апробация результатов исследования на научных конференциях вкупе с публикациями в рецензируемых журналах (включая статьи в профильных журналах Q1) позволяет утверждать о высокой достоверности полученных результатов и выводов диссертационного исследования.

Автореферат отражает содержание и положения диссертационной работы. Основные результаты в полной мере отражены в журналах, входящих в международные базы данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных МГУ для защиты диссертаций.

По представленной работе имеются некоторые замечания и пожелания:

1. В обзоре диссертации следовало бы большее внимание уделить работам по использованию метода ТЛС в аналитических целях.
2. Важным условием выполнения долгосрочного термолинзового эксперимента является стабильная поперечная мода индуцирующего лазера (TEM<sub>00</sub>). В работе не приведены данные, характеризующие долговременную стабильность поперечной моды лазерного излучения.

- Целесообразно в термолинзовой установке иметь блок позволяющий периодически контролировать поперечную моду индуцирующего лазера.
3. Одной из важнейших характеристик термолинзовой установки является величина радиуса перетяжки индуцированного и зондирующего лазеров. В работе эти данные в виде конкретных значений представлены в таблице 6. Однако величина перетяжки зависит от показателя преломления анализируемой среды и может изменяться в процессе формирования термолинзы. Как определялся радиус перетяжки и как изменяется его величина при проведении термолинзовых экспериментов?
  4. При регистрации фотоприемником изменения интенсивности света необходимо указывать постоянную времени фотоприемника.
  5. В работе вводится понятие  $t_c$  характеристического времени формула (4), которое позволяет находить температуропроводность анализируемой системы. Следовало бы более подробно описать процедуру нахождения характеристического времени. Величина характеристического времени определяется при формировании термолинзы или при её диссипации?
  6. Текст диссертации содержит некоторые небрежности в представлении работы. Так, подпись к рисунку и рисунок должны быть на одной странице (рис.3 стр.27 и 28)

Вместе с тем, указанные 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 Хабибуллин Владислав Рафаэлевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник аналитического отдела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

  
ЗУЕВ Борис Константинович

Контактные данные:

тел.: \_\_\_\_\_, e-mail: z

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.2. – «Аналитическая химия»

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), аналитический отдел

Тел.: \_\_\_\_\_; e-mail: \_\_\_\_\_