

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**

Как известно, гуминовые вещества (ГВ) представляют активную матрицу органического вещества почв, торфов, природных вод. Несмотря на то, что в последнее время ГВ нашли широкое применение в качестве природных мелиорантов, способных снижать экологическую нагрузку различного вида загрязнения на окружающую среду, основной областью их применения остается сельское хозяйство, где ГВ выступают в качестве компонент различных агрохимикатов. При этом возникает ряд химико-аналитических задач, связанных как с контролем качества получаемых одним производителем агрохимикатов, с точки зрения воспроизводимости их качественного и количественного состава, так и с необходимостью независимого контроля состава и качества агрохимикатов, получаемых разными поставщиками. Методики такого анализа должны быть относительно простыми, экспрессными и, по возможности, недорогими. Таким критериям отвечает метод ИК-спектроскопии, позволяющий анализировать водные растворы с высоким содержанием компонентов без их предварительного разбавления, а также метод ИСП-АЭС, позволяющий проводить количественные определения с установленными метрологическими характеристиками элементного состава, включающего значительное количество элементов, влияющих на проявление биологической активности ГВ. Однако успешное применение как ИК-спектроскопии, так и ИСП-АЭС для анализа таких сложных систем как ГВ требует разработки соответствующих методик пробоподготовки. В связи с

этим диссертационная работа Карпухиной Евгении Александровны, направленная на разработку методологических подходов химического анализа ГВ и агрохимикатов на их основе при помощи ИК-спектроскопии и ИСП-АЭС представляется, несомненно, важной, перспективной и актуальной.

Для обоснования основных научных положений и выводов диссертации Е.А. Карпухиной проведен существенный аналитический обзор и проработка научной, научно-технической, нормативной и методической литературы по теме диссертации, позволяющий повысить обоснованность выбранных автором направлений и методов диссертационного исследования.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается значительным объемом обработанного материала лабораторных исследований, применением реагентов высокой степени чистоты, способа введено-найдено, анализом стандартных образцов, применением современного ИК- и ИСП-АЭС оборудования. На момент проведения измерений все оборудование имело актуальное свидетельство о периодической поверке.

Автором выполнены систематические исследования количественного определения солей гуминовых кислот (ГК) угольного происхождения на уровне 20–200 г/л, лигносульфоната на уровне 10–100 г/л, мочевины методом ИК-НПВО-спектроскопии. Научная новизна и основные результаты работы состоят в том, что:

1. Показано, что полоса 1560 см^{-1} может быть использована для количественного определения солей гуминовых кислот угольного происхождения на уровне 20–200 г/л методом ИК-спектроскопии в режимах пропускания и НПВО.

2. Показано, что полосы 1260 , 1190 , 1090 и 1040 см^{-1} могут быть использованы для количественного определения лигносульфоната в его

индивидуальных растворах на уровне 10–100 г/л методом ИК-НПВО-спектроскопии.

3. Показано, что полосы для определения лигносульфоната и солей ГК угольного происхождения могут быть использованы для их количественного определения при совместном присутствии на уровне 10–100 г/л методом ИК-НПВО-спектроскопии: 1190, 1090 см^{-1} и 1560, 1380 см^{-1} соответственно.

4. Показано, что полосы для определения мочевины на уровне 10–100 г/л и солей ГК угольного происхождения на уровне 10–200 г/л могут быть использованы для их количественного определения при совместном присутствии методом ИК-НПВО-спектроскопии: 1630, 1600 см^{-1} и 1560, 1380 см^{-1} , соответственно.

5. Разработаны критерии минимизации погрешности при определении солей ГК в смесях методом ИК-спектроскопии.

6. Показано, что анализа водных экстрактов прямым вводом в ИСП–АЭС достаточно для валового определения большинства элементов в солях ГК.

В результате проведённых исследований предложены новые подходы к количественному анализу солей ГК в концентрированных водных растворах методом ИК-спектроскопии, характеристики их элементного состава, определению добавок удобрений на основе ГК, лигносульфонатов и мочевины. Подобраны условия, которые обеспечивают такой анализ с минимальной погрешностью при минимальной пробоподготовке.

Разработана методика на препаратах, полученных из леонардита (угля). Этот подход может быть распространен на препараты другого происхождения (почва, торф), что позволит определять происхождение гуминового препарата с помощью ИК-спектров, а также сравнивать их эффективность.

Важным достижением работы является применение ИК-спектроскопии именно в количественном анализе ГВ, так как ранее метод ИК-

спектроскопии применялся лишь для характеристики функционально-группового состава ГВ, но не для количественных расчётов. Развитие количественной ИК-спектроскопии является ключом к определению компонентов гуминовых препаратов без выделения и очистки ГВ и к контролю производства агрохимикатов на основе ГВ. Проведенное исследование показывает возможность количественного определения добавок в водных растворах агрохимикатов на фоне ГК, концентрация которых в несколько раз превышает концентрацию добавки. Это может помочь в регулировании стандартных продуктов добавок (в частности лигносульфонатов) и их количественном определении в агрохимикатах на основе ГК.

Полученные в работе научные результаты и вытекающие из них выводы имеют важное теоретическое и практическое значение.

Работа имеет следующую структуру: введение, обзор литературы (представлен в 2 главах), экспериментальная часть, результаты и их обсуждение (представлены в четырех главах), заключение, выводы, список использованных сокращений, список использованной литературы. Работа изложена на 156 страницах, включая 34 рисунка и 33 таблицы. В списке литературы 229 наименований.

Первая и вторая главы представляют собой обзор литературы за последние несколько десятилетий. В первой главе рассмотрены проблемы дефиниции ГВ, особенности их строения и их классификация. Систематизированы различные методы определения ГВ. Рассмотрены преимущества и ограничения каждого метода. Вторая глава посвящена методам анализа компонентов удобрений на основе ГВ – непосредственно самих ГВ в удобрениях и органических (ЛС, мочевины) и неорганических микрокомпонентов в них. Третья глава содержит объекты анализа, реактивов, стандартных образцов, основного и вспомогательного оборудования, процедур пробоподготовки, методик проведения экспериментов, расчетных формул. Основные результаты диссертационной

работы и их обсуждение представлены в главах 4-7. Глава 4 посвящена разработке методики экспрессного определения солей ГК при помощи метода ИК-спектроскопии. В первую очередь получены и идентифицированы ИК-спектры порошков коммерческих гуматов натрия и калия и их водных растворов. Глава 5 посвящена разработке методики одновременного определения содержания лигносульфонатов и солей ГК в удобрениях методом ИК-НПВО-спектроскопии. Глава 6 посвящена разработке методики определения содержания мочевины в гуматных удобрениях и солей ГК на фоне мочевины. Глава 7 - посвящена микроэлементному анализу ГК методом ИСП-АЭС.

Изложенное позволяет сделать обоснованный вывод о том, что Е.А. Карпухина выполнила большое по объему и результативное исследование, относящееся к актуальной области науки. По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи 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. Диссертация апробирована на авторитетных научных российских и международных форумах. Принципиальных замечаний, которые бы отменяли полученные результаты, нет. Тем не менее, необходимо указать на имеющиеся в диссертации недочеты.

1. Автор утверждает, что погрешность определения солей ГК леонардита в водных растворах агрохимикатов ИК-спектроскопией может достигать до 20% . При этом предполагается, что при использовании гуматов другого происхождения (например, торфа) погрешность определения может быть выше. Насколько корректно в данном случае говорить о количественном определении как индивидуальных ГК, так и при их совместном присутствии с другими компонентами агрохимикатов?

2. Предложенные условия одновременного определения гумата угля и мочевины применимы для анализа смешанных двухкомпонентных

удобрений, однако, как правило, удобрения представляют собой многокомпонентные системы, кроме того, реальный состав может отличаться от заявленного производителем. Как в этом случае могут применяться данные подходы количественного определения ГК?

3. Автором показано, что результаты определения неорганических компонентов солей ГК существенно зависят от пробоподготовки: микроволновое разложение и/или сплавление с метаборатом делают возможным наиболее полное определение содержания металлов ИСП-АЭС. Что является доказательством полного (оптимального) извлечения элементов из образцов ГК?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования Е.А. Карпухиной. 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:

доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры промышленной экологии
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего

образования «Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет)
имени И.М. Губкина»

Гречищева Наталья Юрьевна

14.03.2025

Контактные данные

тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.65, к.1

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

e-mail: com@gubkin.ru

тел. +7(499)5078179

Подпись сотрудника

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина Гречищевой Н.Ю.

удостоверяю:

Начальник от

Ю.Е. Ширяев

17.03.2025