

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертацию Карпухиной Евгении Александровны  
«РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К АНАЛИЗУ АГРОХИМИКАТОВ  
НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ БУРОГО  
УГЛЯ МЕТОДАМИ ИК- И ОПТИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ», представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Диссертационная работа Е.А. Карпухиной посвящена разработке методологических подходов к определению солей гуминовых кислот (ГК) и анализу агрохимикатов на их основе методами ИК-спектроскопии и ИСП-АЭС. **Актуальность исследований** связана с необходимостью контроля качества агрохимикатов, в том числе комплексных удобрений, а также с разработкой новых усовершенствованных методик их анализа. Следует отметить сложность выбранных объектов исследования, характеризующихся переменным составом и невозможностью их разделения до индивидуальных компонентов с трудозатратами, адекватными рутинным методикам контроля качества. Для достижения поставленной цели автором выбран относительно недорогой метод ИК-спектроскопии, обеспечивающий определение веществ нестехиометрического состава при сохранении селективности анализа сложных смесей. Для элементного анализа использован высокочувствительный метод - атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

**Новизна** диссертационной работы заключается в разработке:

- способа определения ГК на уровне десятков и сотен г/л в водных растворах агрохимикатов с погрешностью до 10-20% методом ИК-спектроскопии как в режиме пропускания, так и в режиме НПВО;
- ИК-спектрометрического способа определения силикатных примесей в гуматах;
- ИК-спектрометрического способа определения лигносульфонатов в присутствии гуматов в водных растворах на уровне десятков и сотен г/л с погрешностью не более 20%;

- ИК-спектрометрического способа определения мочевины и гуматов в агрохимикатах на водной основе в условиях многократного избытка одного компонента по отношению к другому;
- способа определения 31 элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn) в гуматах методом ИСП–АЭС.

К числу наиболее существенных научных **результатов диссертации**, полученных автором, следует отнести:

- выбор полос в ИК-спектре для определения солей ГК, силикатных примесей, лигносульфонатов, мочевины, позволивший проводить их определение в сложных образцах агрохимикатов с удовлетворительной погрешностью;
- разработанные критерии минимизации погрешности при определении солей ГК в смесях методом ИК-спектроскопии;
- обоснование способов пробоподготовки для анализа гуматов методом ИСП–АЭС.

**Практическая значимость** результатов определяется тем, что предложены условия:

- определения солей ГК угольного происхождения в диапазоне 20–200 г/л без предварительной пробоподготовки методом ИК-спектроскопии;
- определения лигносульфоната в диапазоне 10–100 г/л в сильно поглощающих растворах методом ИК-НПВО-спектроскопии;
- определения лигносульфоната и солей ГК угольного происхождения при совместном присутствии в диапазоне содержаний каждого компонента 10–100 г/л методом ИК-НПВО-спектроскопии;
- определения мочевины и солей ГК угольного происхождения в гуматных агрохимикатах при их совместном присутствии на уровне содержания мочевины в диапазоне 10–100 г/л, соли ГК 10–200 г/л.
- пробоподготовки и совместного сочетания методов пробоподготовки для определения 31 элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn) методом ИСП–АЭС.

Оценены метрологические характеристики методики и проведены испытания на реальных объектах. Полученные результаты могут быть использованы при выполнении различных научно-исследовательских работ, деятельности контролирующих организаций, в промышленных лабораториях производителей агрохимикатов.

**Степень обоснованности и достоверности** научных положений выводов, рекомендаций и заключений не вызывает сомнений; работа выполнена на хорошем методическом уровне, применены современные аналитические и физико-химические методы исследования, сертифицированное оборудование, правильность результатов подтверждена методом «введено–найдено» и анализом стандартных образцов. Основные положения и выводы диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы.

Основные материалы диссертации опубликованы в 4 статьях в журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus. Результаты работы доложены на 11 Всероссийских и международных конференциях.

#### *Общая характеристика диссертационной работы*

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Результаты, полученные в процессе выполнения диссертационной работы, изложены на 156 страницах машинописного текста, включая 34 рисунка, 33 таблицы, 6 приложений и список цитируемой литературы из 229 наименований.

**Во введении обоснована** актуальность выбранной темы диссертационной работы, определена цель работы и задачи, описана научная новизна и практическое значение работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту и общая характеристика работы.

*Первая и вторая главы диссертации* являются литературным обзором, в котором обобщены данные о современном состоянии исследований состава гуминовых веществ (ГВ), методах их определения и методах анализа агрохимикатов на основе ГВ. Следует отметить, что проанализировано

большое число источников литературы, большинство из которых являются англоязычными.

*Третья глава* содержит экспериментальную часть и включает описание оборудования, использованных реагентов, методик пробоподготовки и аналитического определения. В целом, такой подход с выделением экспериментальной части в отдельную главу является традиционным для кандидатских работ.

*Четвертая глава* посвящена полученным автором результатам по ИК-спектроскопическому определению солей ГК в водных растворах. Выполнено экспрессное неразрушающее определение содержания гумата и силикатов в концентрированных растворах трех коммерческих гуматах с содержанием гумата от 20 до 200 г/л с погрешностью до 10%. Показано, что если в качестве стандартного и тестового образца используются разные марки гумата, то определение возможно на уровне 50–200 г/л с погрешностью до 20% для полосы при  $1560\text{ см}^{-1}$ .

*В пятой главе* обсуждаются данные по определению лигносульфонатов и солей ГК в агрохимикатах на основе солей гуминовых кислот. Следует отметить сложность определения компонентов такой смеси из-за схожести строения молекул лигносульфоната и ГВ. Несмотря на это, проведенное исследование показывает возможность количественного определения ЛС в водных растворах на фоне солей ГК, концентрация которых в несколько раз превышает концентрацию ЛС.

*В шестой главе* представлены результаты определения мочевины и солей ГК в агрохимикатах на основе солей гуминовых кислот. Показана возможность определения содержания мочевины и гуматов в агрохимикатах на водной основе в условиях многократного избытка одного компонента по отношению к другому. Проведена полная идентификация полос гумата и мочевины (сухих индивидуальных соединений и их водных растворов); выбраны полосы для количественного анализа, дающие наименьшую погрешность.

*Седьмая глава* посвящена определению элементов в гуминовых препаратах при помощи ИСП–АЭС. Показано, что результаты определения неорганических компонентов солей ГК существенно зависят от пробоподготовки, особенно для микрокомпонентов.

*Выводы* по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на достаточной экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным, на которые в тексте диссертации имеются соответствующие ссылки. Результаты исследования представляют интерес в области разработки методик определения компонентов гуматов для контроля качества агрохимикатов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

По диссертации есть некоторые замечания, вопросы и пожелания:

1. Классификация методов определения ГВ, представленная на рис. 6, выглядит довольно относительной. Например, помимо метода ЯМР-спектроскопии в целом, в отдельные методы выделены  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия и CP-MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия, хотя они являются разновидностями метода. Указанные масс-спектрометрические методы по сути являются методами ионизации в хроматографических методах с масс-спектрометрическим детектированием. Возможно, стоило привести собственную схему, а не имеющуюся в литературе.

2. Насколько правомерно использовать термин «коэффициент корреляции» при описании параметров градуировочных зависимостей (табл 5, 8, 14, 21)?

3. Было бы нагляднее, если бы основные полосы, обсуждаемые в тексте, были обозначены на всех рисунках с ИК-спектрами (рис. 11, 15, 17, 19...), как это сделано на рис. 9, 10, 18, частично на рис. 16.

4. В качестве пожелания на будущее было бы интересно применение многомерного подхода к анализу ИК-спектра целиком или набора полос, а не обработка отдельных пиков.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Все поставленные диссертантом исследовательские задачи выполнены, что видно по полученным результатам и нашло отражение в выводах. Содержание автореферата и опубликованных работ полностью отражает содержание диссертационной работы.

В целом, по представленной работе можно сделать следующее **заключение.**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, полученные в ходе исследования результаты вносят вклад в развитие теории инструментальных методов анализа, научное обоснование и разработку методов анализа и исследования, и представляют практический интерес для аналитического контроля агрохимикатов, что подтверждается публикациями в журналах, цитируемых международными базами Scopus, Web of Science, и апробацией полученных результатов на научных конференциях по аналитической химии и агрохимии.

**Научные положения**, выносимые на защиту, построены на корректном анализе экспериментальных результатов, а потому **являются научно обоснованными.** Выявленные закономерности подтверждены экспериментальными результатами и интерпретированы с учетом анализа литературных данных. Полученные автором экспериментальные результаты согласуются с основными теоретическими положениями, между собой и сопоставимы с данными других исследователей, где сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Работа соответствует специальности 1.4.2. Аналитическая химия, а именно следующим ее направлениям: 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др). 4. Методическое обеспечение химического анализа. 14. Анализ природных веществ.

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, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

"Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

Русанова Татьяна Юрьевна  
18.03.2025 г.

Контактные данные:

тел.:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.02 - аналитическая химия

Адрес места работы:

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского",  
кафедра аналитической химии и химической экологии

Тел.: 8-8452-516960; e-mail: [inchem@sgu.ru](mailto:inchem@sgu.ru)