

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертацию Статкуса Михаила Александровича

"Новые способы динамического сорбционного концентрирования веществ в гибридных и комбинированных методах химического анализа", представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия

#### Актуальность работы

Быстрые селективные или групповые методы количественного извлечения и многократного концентрирования микрокомпонентов растворов позволяют развивать экспрессные высокочувствительные методы анализа объектов окружающей среды, следить за уровнем содержания тяжелых металлов и других токсичных примесей в воде, пищевых продуктах, медицинских и биохимических объектах. Все это позволяет повысить эффективность решения важнейших экологических задач современности. Понятно, что динамические методы концентрирования с использованием сорбционных и фильтрационных материалов являются перспективными и наиболее технологичными, однако полной научной картины, основанной на систематических исследованиях и позволяющей оперативно решать химико-аналитические задачи и подбирать комбинированные методы определения аналитов различного класса в разных объектах не было. С этим связана актуальность представленной диссертационной работы, целью которой явилась «разработка комплекса высокочувствительных гибридных и комбинированных методов определения органических и неорганических компонентов растворов, основанных на использовании специфики динамического сорбционного концентрирования микрокомпонентов».

#### Научная новизна и практическая значимость. Достоверность результатов.

Динамические способы сорбционного концентрирования давно используются в химическом анализе. Однако до появления публикаций М. А. Статкуса и его соавторов, а затем и рассматриваемой диссертационной работы не были известны представленные в них подходы к комбинированным и гибридным методам анализа, открывающие новые возможности как в элементном анализе, так и в определении органических веществ в растворах. Показаны и реализованы возможности концентрирования аналитов в виде неравновесных форм, получения и использования модифицированных сорбентов непосредственно в ходе анализа, концентрирования гидрофобных веществ на стенках фторопластовых капилляров, использования воды в субкритическом состоянии в гибридных сорбционно-ВЭЖХ методах анализа. Изучены и выявлены физико-химические закономерности

процессов динамического концентрирования, предложенных автором. Все это определяет высокий уровень и научную новизну рассматриваемой диссертационной работы.

Практическая значимость представленной работы не вызывают сомнений. Автором разработаны способы осуществления 5-ти типов процессов динамического концентрирования, которые могут быть использованы для решения аналитических задач. Им также предложены способы решения множества задач по определению различных классов аналитов в объектах разного типа комбинированными методами анализа с использованием разработанных подходов к динамическому концентрированию. Разработки автора имеют большое значение для развития современных методов анализа. Полученные в диссертационной работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в научных лабораториях, а также в аналитических лабораториях, занимающихся контролем объектов окружающей среды, в том числе на предприятиях системы Водоканала и Санитарно-эпидемиологического надзора РФ. Основные положения диссертации могут быть использованы в учебном процессе в курсах аналитической химии в высших учебных заведениях.

Достоверность полученных научных результатов определяется высокой квалификацией автора и хорошим уровнем экспериментальных работ, тщательной оценкой погрешностей полученных результатов, оценкой их правильности, использованием современных инструментальных методов анализа.

#### Состав и структура работы. Краткий анализ по главам.

Диссертация изложена на 216 страницах основного текста и 19 страницах приложений; основной текст включает введение, пять результирующих глав, общие выводы и список литературы из 302 наименований, содержит 44 таблицы и 46 рисунков. Отдельных глав, посвященных литературному обзору, а также описанию методик и материалов в диссертации нет. Литературный обзор распределен по главам: во вступлении к каждой главе автор дает описание проблемы и постановку задачи, вытекающей из такого описания, что весьма удобно для читателя. В конце каждой главы автор дает заключение к описанному материалу, что также существенно облегчает чтение и понимание работы. Основные сведения по экспериментальным методикам и использованным инструментальным методам анализа также распределены по главам.

Глава I посвящена описанию процессов сорбционного и фильтрационного концентрирования ряда токсичных элементов и переходных металлов в виде пирролидиндитиокарбаминатных (ПДТК) комплексов на целлюлозных фильтрах. Научное положение диссертации, доказываемое здесь автором, звучит так: «Формирование пирролидиндитиокарбаминатных комплексов As (III), Bi, Cd, Co (II), Cu, Fe (III), Ni, Pb, Se (IV), V (V) и Zn в потоке и их извлечение на

парафинизированных целлюлозных фильтрах обеспечивает возможность получения тонкослойных концентратов». В главе показано, что взаимодействие аналитов с ПДТК аммония в водном растворе приводит к образованию нерастворимых гидрофобных комплексов, которые в динамических условиях пропускания анализируемого раствора через целлюлозный фильтр задерживаются последним за счет механизмов молекулярной сорбции, существенной для малых концентраций аналитов, и фильтрации, более существенной для больших их концентраций. С целью оптимизации условий концентрирования автором исследовано влияние на степень извлечения аналитов различных варьируемых параметров: кислотности раствора, скорости его пропускания, концентрации комплексообразующего реагента и других факторов. Следует отметить интересный экспериментальный эффект, благодаря которому автору удается добиться количественного извлечения и концентрирования аналитов на целлюлозных фильтрах: при минимальном размере задерживаемых частиц для обычной ситовой фильтрации 2 мкм эти фильтры способны полностью удержать частицы ПДТК-комплексов размерами не более 200 нм за счет их адгезии на волокнах целлюлозы, гидрофобизированной парафином.

Глава 2 посвящена теме: «Получение и применение сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами группы  $\beta$ -дикетон». Соответствующее материалу этой главы научное положение диссертации автором сформулировано следующим образом: «Нековалентная иммобилизация  $\beta$ -дикетон на малополярных матрицах позволяет получить сорбенты, устойчивые в динамических условиях сорбции, и использовать их для концентрирования РЗЭ из морских вод». В работе показано, что наиболее устойчивые при контакте с растворами в динамических условиях и эффективные сорбенты получают сорбцией реагента на малополярной матрице из водного раствора. Показано также, что можно эффективно извлекать лантан из малых объемов раствора в виде комплексов с реагентом, полученных в потоке непосредственно перед сорбционной колонкой. Автором получены новые сорбенты с высокой емкостью (от 1 до 8 мМ реагента на г матрицы). Методом ИК НПВО исследовано распределение реагента по поверхности матрицы при использовании различных приемов нанесения реагента на матрицу. В частности, после сорбции 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБП) на гексадецилсиликагеле реагент локализуется в порах сорбента, а при нанесении того же реагента импрегнированием – на внешней поверхности матрицы.

Третья глава диссертации посвящена вопросам концентрирования гидрофобных органических веществ в динамических условиях на фторопластовых полимерах. В этой главе автор доказывает следующие из положений, выносимых им на защиту: «Бифенил и полициклические ароматические углеводороды можно эффективно извлекать в динамических условиях на порошкообразных фторопластовых полимерах, а также на внутренней поверхности фторопластовых капилляров». Для выбора наиболее эффективных из порошкообразных

фторопластов, а также условий концентрирования ПАУ автор использовал модель динамики сорбции для внешней диффузии и линейной изотермы. Дальнейший отбор наиболее эффективного адсорбента, а именно, фторопласта Ф-2М, был сделан исходя из лучших механических свойств, требуемых для использования в многоцикловом режиме сорбция-десорбция. В главе также показана возможность концентрирования аналитов на фторопластовых капиллярах в режиме полного (равновесного насыщения). Установлено, что аналиты десорбируются малыми объемами (в 3-5 колоночных объемов) водных растворов ацетонитрила.

Глава 4 посвящена созданию и описанию новых приемов разделения и концентрирования гидрофильных органических веществ на пористом графитированном углероде. Материалу этой главы соответствует одно из важных научных положений, выносимых автором на защиту. Оно сформулировано так: «Использование градиентного элюирования растворами муравьиной кислоты, а также субкритической воды в качестве элюента является эффективными приемами разделения и концентрирования гидрофильных алкилфосфоновых и О-алкилалкилфосфоновых кислот, фосфорсодержащих пестицидов, фенолов и фталатов на пористом графитированном углероде». Автором предложены способы концентрирования фенолов и фталатов на графитированном углеродном сорбенте Нуресcarb, включающие десорбцию аналитов субкритической водой. Им показана возможность предсказания удерживания широкого круга аналитов на этом сорбенте при использовании субкритической воды в качестве подвижной фазы, для чего использована модель сольватационных параметров Абрахама. Получены корреляционные зависимости, связывающие параметры удерживания ряда модельных соединений на поверхности сорбента в среде субкритической воды с их молекулярными константами, характеризующими способность аналитов к различным типам межмолекулярного взаимодействия. Большой интерес представляет предложенный в работе оригинальный градиентный режим элюирования с предварительным промыванием хроматографической колонки водой для увеличения удерживания и улучшения разделения алкилфосфоновых и О-алкилметилфосфоновых кислот на сорбенте Нуресcarb при использовании растворов муравьиной кислоты в качестве подвижной фазы. Автором подобраны условия концентрирования (сорбции и десорбции) ряда гидрофильных фосфорорганических веществ из водной среды при использовании пористого графитированного углерода. Показана возможность достижения высоких коэффициентов концентрирования и десорбции аналитов растворами формиата аммония, аммиака или субкритической водой в зависимости от природы целевого компонента.

Глава 5 посвящена химико-аналитической апробации предложенных автором способов концентрирования и разделения аналитов различной природы. Здесь автор доказывает еще одно положение, выносимое им на защиту: «Использование (перечисленных) способов динамического сорбционного концентрирования

неорганических и органических веществ обеспечивает улучшение метрологических характеристик их высокочувствительного комбинированного и гибридного определения в различных объектах». С использованием предложенных в работе способов динамического концентрирования микрокомпонентов растворов автором разработаны высокочувствительные гибридные и комбинированные способы определения этих микрокомпонентов. Разработан сорбционно-рентгенофлуоресцентный способ определения As(III), Bi, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn, включающий концентрирование элементов в виде пирролидиндитиокарбаминатных комплексов, получаемых в потоке, на парафинизированных целлюлозных фильтрах с пределами обнаружения на три порядка меньшими, чем при прямом рентгенофлуоресцентном определении; проточный сорбционно-ИСП-МС способ определения РЗЭ, включающий концентрирование аналитов на сорбенте с иммобилизованным реагентом (ФМБП) с пределами обнаружения 0,1–0,3 нг/л; проточный сорбционно- ВЭЖХ способ определения ПАУ и бифенила, включающий концентрирование аналитов на фторопластовом сорбенте с пределами обнаружения в лучших случаях до 0.1 мкг/л (0.1 ppb); проточный сорбционно-ВЭЖХ способ определения фенолов и фталатов, включающий извлечение аналитов на пористом графитированном углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой, с пределами обнаружения до 0.6 мкг/л; ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС разделения/определения алкилфосфоновых, О-алкилметилфосфоновых кислот и некоторых фосфорсодержащих пестицидов, включающее оригинальное градиентное элюирование аналитов растворами муравьиной кислоты, с пределами обнаружения до сотых долей ppb. Подтверждена правильность определения аналитов в различных объектах.

#### Замечания и вопросы.

1. В главе 1 автор пишет о влиянии объема раствора на степень извлечения из него аналитов в условиях образования их взвешенных форм в потоке, в частности, об уменьшении степени извлечения переходных металлов при одной и той же массе каждого из них с увеличением объема фильтруемого через целлюлозный материал раствора. С точки зрения физики и химии некорректно говорить о влиянии объема. Лучше доискаться до первопричины, например, влияния концентрации аналита или иного фактора и говорить о таком эффекте. Влияние объема раствора обсуждается и в последующих разделах, например, при изучении сорбции лантана на сорбентах с нековалентно закрепленными  $\beta$ -дикетонами.
2. В главе 2, посвященной получению и применению сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами (на примере закрепления  $\beta$ -дикетонов), автор делает комментарии о диффузионных механизмах, лимитирующих сорбцию, по внешнему виду динамических кривых. Так как нет

количественных критериальных оценок, да и для сути представленной работы они и не важны, эти оценочные комментарии нам представляются лишними. Не очень понятно, почему по динамическим выходным кривым, представленным на Рис. 2.1 (Рис.5 в автореферате), делается вывод о том, что самым быстрым массопереносом характеризуется система «SiO<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> – ФМБП», а не «SiO<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> – ТТФА».

3. В главе 4, посвященной пористому графитированному углероду, следовало бы более подробно обосновать преимущества использования субкритической воды (СВ) или смесей СВ с ацетонитрилом перед обычными органическими элюентами (не только ацетонитрилом) для десорбции фенолов и фталатов после их сорбционного концентрирования.
4. В главе 5, в разделе 5.1., посвященном разработке способа сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения элементов в растворах, недостаточно подробно, на наш взгляд, изложена методическая часть, в особенности, процедура самого инструментального анализа, в том числе тип и характеристики прибора. Для того, чтобы работа была самодостаточной, было бы уместным также привести, хотя бы кратко, метод расчета градуировочных кривых.
5. Есть некоторые малозначительные замечания, связанные с опечатками или с не всегда детальным описанием представляемого материала:
  - на Рис.2.4 (Рис.7 в автореферате) не нанесены цифры в соответствии с подрисуночной подписью;
  - автор использует общий коммерческий термин сверхсшитый полистирол (ССПС). Так как при получении ССПС используют разные сшивающие агенты и разную степень сшивки, следовало бы привести дополнительные характеристики этого материала;
  - в математической модели, приведенной на стр. 79, уравнение материального баланса дано без учета продольной дисперсии (в том числе, конвекции). А решение системы уравнений проводится в режиме «одномерная конвекция и диффузия»;
  - не факт, что хроматограмма «Б» на Рис.4.12 лучше, чем «В», по крайней мере, с практической точки зрения. Непонятны причины резкого изменения соотношения площадей под хроматографическими пиками компонентов на «Б» и «В».

#### Заключение

Сделанные замечания не снижают высокой оценки рассматриваемой диссертационной работы. Диссертация "Новые способы динамического

сорбционного концентрирования веществ в гибридных и комбинированных методах химического анализа" является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная для развития аналитической химии научная проблема разработки новых динамических методов в гибридных и комбинированных методах химического анализа.

По материалам диссертации опубликовано 37 научных работ, включая 1 монографию, 2 патента и 30 статей, рецензируемых в международных базах данных. Результаты диссертационной работы широко апробированы на международных и российских научных конференциях. Личный вклад автора в этих работах является определяющим. Диссертация хорошо написана, она оформлена в соответствии с «Положением о диссертационном совете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова». Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

По своему научному уровню, теоретическому и практическому значению полученных результатов работа полностью соответствует установленным в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова требованиям к докторским диссертациям и отвечает критериям, определенным п.п.2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова». Автор представленной диссертации – Статус Михаил Александрович, без сомнения, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия.

Оппонент  
доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН  
18.11.2022 г.

Р. Х. Хамизов

*Хамизов Р.Х.*

Адрес и контактные данные оппонента:  
119991, г. Москва, ул. Косыгина 19, ГЕОХИ РАН,  
E-mail: [khamiz@mail.ru](mailto:khamiz@mail.ru),  
телефоны: раб. - +7(495)939-01-84, моб.- +7(916)530-69-68