

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Апяри Владимира Владимировича
«Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной
спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем»
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность темы исследования. В настоящее время существенно расширены подходы к совершенствованию современных методов анализа. Наряду с развитием сложной аналитической техники акцентируется внимание на упрощении и удешевлении процедуры анализа, поиске новых аналитических систем, расширяющих возможности простых и доступных методов анализа. Несмотря на интенсивные исследования, которые проводятся в этой области аналитической химии, многие вопросы, связанные с поиском новых форм аналитических реагентов, способов формирования и регистрации аналитического сигнала, с изучением особенностей протекания химических реакций и ряд других настоятельно требуют своего решения. Несмотря на определенный опыт использования пенополиуретана в качестве сорбента, перспективно его применение в роли твердофазного реагента как непосредственно, так и после модифицирования поверхности, в частности, за счет реакций диазотирования и конденсации, приводящих к образованию окрашенных компонентов, что создает предпосылки для расширения перечня определяемых соединений. Наночастицы благородных металлов в настоящее время широко используются в анализе, однако и здесь возможности таких реагентов реализованы далеко не полностью, как в сочетании с методами спектрофотометрии, так и твердофазного спектрометрического анализа.

Существующая потребность во внелабораторном анализе, необходимость расширения лабораторной базы аналитических лабораторий требуют поиска новых альтернативных аналитических устройств, с помощью которых возможно экспрессное определение аналитов, в том числе в полевых условиях.

Вышеизложенное определяет **актуальность** темы исследования, а также **научную и практическую значимость** диссертации Апяри В.В., посвященной развитию новых подходов в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем.

Для достижения поставленной цели автором были поставлены и успешно решены задачи разработки и изучения новых аналитических систем, включая твердофазные хромогенные реагенты, полученные с применением реакций азосочетания и конденсации с участием ППУ и диазотированного ППУ, получения и исследования наночастиц благородных металлов и материалов на их основе в присутствии ряда органических соединений, развития новых методических подходов к оценке интенсивности окраски твердофазных аналитических форм и измерения аналитического сигнала с помощью

бытовых цветорегистрирующих устройств (офисного сканера, цифрового фотоаппарата и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов).

Диссертация Апяри В.В. изложена на 391 странице текста, содержит 122 рисунка и 93 таблицы. Она включает введение, 6 глав, выводы, список литературы с библиографическим описанием 549 работ отечественных и зарубежных авторов.

Во **Введении** приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, положений, составляющих научную новизну и практическую значимость, а также положений, выносимых на защиту. Кратно охарактеризована методология проведенного исследования, структура диссертации, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

В **Главе 1 «Объекты исследования, реагенты, аппаратура и техника эксперимента»** представлены характеристики применяемых при выполнении диссертации реагентов, объектов анализа, приведены методики синтеза наночастиц золота, стабилизированных цитратом, ЦТМА, 6,6-ионеном, а также наночастиц серебра, стабилизированных ЦТМА, синтеза магнитных наночастиц Fe_3O_4 и магнитного сверхсшитого полистирола. Описана аппаратура, используемая при проведении эксперимента, позволяющая проводить большое число независимых методов исследования, для того, чтобы судить о надежности и достоверности полученных результатов. Дается описание техники эксперимента, в том числе при изучении сорбции определяемых соединений в статическом режиме.

Собственные полученные результаты приведены в главах 2-6. Каждую главу предваряет обзор литературных данных по соответствующей области исследования.

Глава 2 «Хромогенные химические реакции концевых групп пенополиуретана: изучение и аналитическое применение в спектроскопии диффузного отражения» начинается с рассмотрения свойств и структуры пенополиуретанов. Показано, что существенным достоинством таких сорбентов, определяющим перспективы их использования в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, является отсутствие собственной окраски. Химическое модифицирование концевых толуидиновых групп приводит к образованию в фазе сорбента окрашенных соединений, что наглядно продемонстрировано автором на примере диазотирования пенополиуретана нитрит-ионами, азосочетания с диазотированными ароматическими аминами, конденсации с ароматическими альдегидами. Проведенные исследования позволили разработать методики определения нитрит-ионов, ароматических аминов и альдегидов в различных образцах методом спектроскопии диффузного отражения.

Глава 3 «Химические реакции концевых групп пенополиуретана как подход к получению новых твердофазных аналитических реагентов. Диазотированный

пенополиуретан» содержит результаты исследований по созданию твердофазного аналитического реагента на основе химически модифицированного пенополиуретана. Автором показано, что модифицированный полимер может взаимодействовать с рядом органических соединений по реакции азосочетания с образованием интенсивно окрашенных продуктов. Изучено влияние природы и структуры органических соединений, рН среды на спектральные характеристики азосоединений. Выявленные закономерности были использованы при определении широкого круга органических соединений. Аналитические характеристики разработанных автором способов определения ароматических соединений методом спектроскопии диффузного отражения свидетельствуют о высокой чувствительности и селективности анализа. Описано применение реакции азосочетания диазотированного пенополиуретана для определения нитрит-ионов, приведены аналитические характеристики способов определения нитрит-ионов при использовании различных азосоставляющих, а также результаты определения нитрит-ионов в конденсате выдыхаемого воздуха пациентов, что может быть использовано для медицинской диагностики легочных заболеваний.

Главе 4 «Новые подходы к использованию наночастиц золота и серебра в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии» включает общие сведения о методах синтеза и применения наночастиц золота и серебра в спектрофотометрии. Изящным решением являются предлагаемые автором новые подходы к использованию процессов формирования, окисления и агрегации наночастиц для определения ряда органических соединений. Показано, что формирование наночастиц в присутствии восстановителей возможно не только в растворе, но и в фазе пенополиуретана, что приводит к созданию новых нанокompозитных материалов. Проведенное исследование таких материалов показало, что сорбция наночастиц золота и серебра на пенополиуретане сопровождается изменением окраски последнего. Установлено, что наночастицы сорбированного серебра обесцвечиваются в присутствии окислителей, что было предложено использовать для высокочувствительного определения ряда окислителей методом спектроскопии диффузного отражения. Оригинальным решением также является использование агрегации наночастиц золота в растворе и на пенополиуретане в присутствии органических соединений и анионов для их определения методом молекулярной абсорбционной спектроскопии. Перспективность такого подхода несомненна, что подтверждается разработанными способами определения ряда тиосоединений, поликатионов, антибиотиков и многозарядных ионов на поверхности пенополиуретана и в растворе, на основе агрегации наночастиц.

В Главе 5 «Новые варианты сочетания сорбционного концентрирования органических соединений с их последующим определением методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии» описана стратегия управления

селективностью при использовании различных вариантов сочетания сорбционного концентрирования и определения методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с целью разработки схем анализа в зависимости от решаемой аналитической задачи. Значительное внимание уделено изучению возможности определения органических соединений методом спектроскопии диффузного отражения непосредственно в фазе сорбента. Изучены сорбционные свойства неокрашенных сорбентов, таких, как пенополиуретан, гидрофобизированный кремнезем, оксид алюминия, сверхсшитый полистирол. Показано, что для определения соединений не поглощающих в видимой области спектра необходима их дериватизации спектрофотометрическим реагентом, которую рекомендовано совмещать с концентрированием и определением в фазе ППУ методом СДО. Например, таким образом предложено проводить раздельное определение анилина и 1-нафтиламин на уровне 0,005 – 0,002 и 0,0007-0,003 мкг/мл соответственно. Для определения суммарного содержания сульфаниламидов после группового концентрирования на сверхсшитом полистироле, модифицированном магнитными наночастицами Fe_3O_4 , предложен метод спектрофотометрии с диметиламинокоричным альдегидом. Интересным является также предложенный автором метод выделения и очистки веществ путем магнитной твердофазной экстракции с отделением магнитных сорбентов при наложении магнитного поля.

Глава 6 «Использование бытовых цветорегистрирующих средств в цветометрических и твердофазно-спектроскопических методах анализа» посвящена использованию в анализе различных доступных бытовых устройств, таких, как офисный сканер, цифровой фотоаппарат, калибратор мониторов. Разработаны подходы к оценке интенсивности цветовых сигналов. Показано, что предел обнаружения органических соединений с применением сканера, цифрового фотоаппарата и спектрометра диффузного отражения совпадает, а при использовании калибраторов мониторов предел обнаружения ниже более чем в 3 раза при уменьшении массы пенополиуретана в 10 раз. Описаны многочисленные способы определения органических соединений и нитрит-ионов с помощью различных бытовых цветорегистрирующих устройств

Диссертация заканчивается **«Заключением и основными выводами»**, в которых проведено обобщение новых подходов в анализе методом молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием твердофазных аналитических систем. Даны перспективы развития тематики исследования и потенциал применения для повышения чувствительности и селективности определения органических и неорганических соединений вследствие создания новых аналитических реагентов, в том числе новых наносистем, а также внедрения в аналитическую практику цифровых фотоаппаратов, смартфонов, планшетов, которые будут способствовать повышению экспрессности

анализа, проведению анализа во внелабораторных условиях. Выводы следуют из представленных экспериментальных материалов, **обоснованы**, логичны и представляются **достоверными**.

Характеризуя диссертацию Апяри В.В. в целом, необходимо отметить, что это законченная научная работа, в которой развито одно из перспективных направлений аналитической химии, позволившее существенно расширить возможности спектроскопии диффузного отражения, спектрофотометрии и цветометрии, наметить пути дальнейшего повышения чувствительности и селективности определения органических соединений как за счет внедрения новых аналитических реагентов, так и вследствие совершенствования спектрофотометрического оборудования, внедрения новых цифровых устройств, способствующих существенному повышению экспрессности анализа.

Научная новизна исследования несомненна. Автор теоретически обосновал и практически доказал новый подход к определению органических соединений (ароматических аминов и ароматических альдегидов), базирующийся на применении реакций азосочетания и конденсации с участием пенополиуретана, использования химических реакций концевых толудиновых групп пенополиуретана для создания новых твердофазных хромогенных реагентов для спектроскопии диффузного отражения. Выявлены особенности сорбционного поведения наночастиц золота и серебра и обоснован подход к получению новых наноконпозиционных материалов на основе пенополиуретана и наночастиц в качестве хромогенных реагентов для спектроскопии диффузного отражения. Предложены принципиально новые подходы к применению наногетерогенных аналитических систем с наночастицами золота и серебра в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии как в растворе, так и на поверхности пенополиуретана.

О практическом значении свидетельствуют разработанные автором методики определения огромного количества органических соединений с применением пенополиуретана и диазотированного пенополиуретана в качестве хромофорного реагента; спектрофотометрического и сорбционно-спектроскопического определения тиосоединений и катионов по агрегации наночастиц в растворе и на пенополиуретане, модифицированном наночастицами золота; определения органических соединений методом спектроскопии диффузного отражения после концентрирования на сверхсшитом полистироле, гидрофобизированном кремнеземе, оксиде алюминия. Многие из предложенных решений могут быть с успехом использованы и для других объектов анализа и других аналитов.

Вместе с тем, к работе имеется ряд непринципиальных замечаний, не влияющих на общую положительную оценку.

1. В главы 2 – 6, содержащие результаты собственных исследований автора, включено подробное описание условий эксперимента, которое, на мой взгляд, лучше было бы привести в главе 1 или в Приложении, а в этих разделах сосредоточиться только на обсуждении результатов.
2. Для подтверждения правильности разработанных автором методик применялся метод «введено-найденно», а также результаты сопоставлялись с данными, полученными альтернативными методами. Проверялись ли результаты статистическими методами на отсутствие систематических погрешностей? Являлись ли альтернативные методики аттестованными, т.е. можно ли было утверждать, что данные полученные альтернативными методами не содержат систематических погрешностей?
3. На рис. 4.21 приведены микрофотографии образцов исходного пенополиуретана и пенополиуретана, модифицированного наночастицами золота и серебра, полученными в присутствии различных стабилизаторов, причем отчетливо видно, что наночастицы, стабилизированные 6,6-иононом, в значительной степени агрегированы по сравнению с частицами стабилизированными цитратом. Как это можно объяснить, сохраняются ли для этих частиц спектральные характеристики в растворах и на поверхности пенополиуретана? В диссертации показано, что для частиц, стабилизированных цитратом спектральные характеристики сохраняются.
4. На стр. 282 описана пробоподготовка молока перед извлечением сульфаниламидов сорбцией на сверхсшитом полистироле методом центрифугирования. Сказано, что для анализа был использован средний слой после расслоения системы на 3 фазы. Не ясно, присутствуют ли сульфаниламиды в других фазах, а если присутствуют, может ли это привести к заниженным результатам.
5. Как выбирались соединения, которые определялись спектрофотометрически по увеличению степени агрегации наночастиц? Можно ли такой подход распространить и на другие органические соединения?

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления о работе. Материалы диссертации прошли апробацию на многочисленных конференциях и знакомы научной общественности. Полученные результаты опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК для докторских диссертаций. Диссертация отвечает паспорту специальности «аналитическая химия», поскольку в ней рассмотрены методологические, теоретические и прикладные аспекты методов оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Апяри В.В. «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем» полностью соответствует

требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к докторским диссертациям, как научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Автор диссертационной работы, Апери Владимир Владимирович, достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент, профессор кафедры химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Липецкий государственный технический университет»,
доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия),
профессор

Ермолаева Татьяна Николаевна

30.11.2016 г

г. Липецк, 398600, ул. Московская, 30
тел. (4742)328131
e-mail: etn@stu.lipetsk.ru



Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю
Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ
Алексеева Л. А..

МИНОБРНАУКИ РОССИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ЛГТУ)

Московская ул., д. 30, Липецк, 398600.

Тел.: (4742) 31-15-28, 32-80-00, факс (4742) 31-04-73, E-mail: mailbox@stu.lipetsk.ru

ОКПО 02069875, ОГРН 1024840843631, ИНН/КПП 4826012416/482601001

Председателю диссертационного совета
Д 501.001.88.
заведующему кафедрой аналитической
химии, академику Золотову Ю.А.

Я, Ермолаева Татьяна Николаевна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Апяри Владимира Владимировича на тему «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Профессор, д.х.н.



Ермолаева Т.Н.

Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю

Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ

Алексеева Л. А.

« ____ » _____ 2016 г.

Сведения об официальном оппоненте
(Согласие на оппонирование)

Я, Ермолаева Татьяна Николаевна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Апяри Владимира Владимировича на тему «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», предоставленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю:

Ученая степень: доктор химических наук

Шифр и наименование специальности: 02.00.02 – Аналитическая химия

Ученое звание: профессор

Должность: профессор ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»

Место и адрес работы: ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»

398600, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30

Телефон: (4742)328131

Адрес электронной почты: etn@stu.lipetsk.ru

Опубликованные работы по специальности оппонируемой диссертации:

1. *Karaseva N., Ermolaeva T., Mizaikoff B.* Piezoelectric sensors using molecularly imprinted nanospheres for the detection of antibiotics. *Sensors Actuat. B.* 2016. V. 225. P. 199–208.

2. *Elena Don., Olga Farafonova, Suzanna Pokhil, Darya Barykina, Marina Nikiiforova, Darya Shulga, Alena Borshcheva, Sergey Tarasov, Tatyana Ermolaeva and Oleg Epstein.* Use of piezoelectric immunosensors for detection of interferon- gamma interaction with specific antibodies in the presence of released-active forms of antibodies to interferon-gamma// *Sensors.* 2016. V. 16(1), P. 96- 104.

3. *Karaseva N., Ermolaeva T.* A regenerable piezoelectric immunosensor on the basis of electropolymerized polypyrrole for highly selective detection of Staphylococcal Enterotoxin A in foodstuffs// *Microchim Acta.* 2014. V. 182, P. 1329-133.

4. *Ермолаева Т.Н., Чернышова В.Н., Бессонов О.И.* Микро- и наночастицы полимеров с молекулярными отпечатками -синтез, характеристика и применение в пьезокварцевых сенсорах. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15. № 3. С. 345–365.

5. *Ермолаева Т.Н., Чернышова В.Н., Чеснокова Е.В., Бессонов О.И.* Пьезокварцевые сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками - формирование распознающего слоя на поверхности электрода сенсора// *Сорбционные и хроматографические процессы,* Т.15, №2. С. 151-167.

6. *Karaseva N.A., Ermolaeva T.N.* Piezoelectric immunosensors for the detection of individual antibiotics and the total content of penicillin antibiotics in foodstuffs. // *Talanta.* 2014. V. 120. P. 312–317.

7. *Karaseva N.A., Farafonova O.V., Ermolaeva T.N.* Highly sensitive detection of okadaic acid in seafood products via the unlabeled piezoelectric sensor // Food Anal Methods. 2016. V. 9, P. 1495-1501.

8. *Шашканова О.Ю., Мелихова Е.В., Ермолаева Т.Н.* Амплификация сигнала пьезокварцевого иммуносенсора на основе каликс[6]арена для определения С-реактивного белка с помощью наночастиц золота// Сорбционные и хроматографические процессы, 2013. Т.13, №5. С. 720-727.

9. *Ermolaeva T., Kalmykova E.* Capabilities of piezoelectric immunosensors for detecting infections and for early clinical diagnostics: in book "Advances in immunoassay technology"/ Edited by Norman H.L. Chiu and Theodore K. Christopoulos. - 2012. Published by InTech (Croatia). ISBN 979-953-307-304-9.

10. *Karaseva N.A., Ermolaeva T.N.* Piezoelectric immunosensor for the detection of chloramphenicol in food//Talanta, 2012. V. 93, P. 44-48

11 *Мелихова Е.В., Шашканова О.Ю., Ермолаева Т.Н.* Определение сульфаметазина с помощью пьезокварцевого иммуноаффинного сенсора, усиленного наночастицами золота. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 250-256.

12. *Дергунова Е.С., Мухортова Д.В., Ермолаева Т.Н.* Применение наночастиц полистирольного латекса для определения бисфенола а с помощью иммуноаффинного пьезосенсора. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 5. С. 615–619.

Профессор, д.х.н.



Ермолаева Т.Н.

Верно:

Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ

Алексеева Л. А.

«