

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу АПЯРИ ВЛАДИМИРА ВЛАДИМИРОВИЧА «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представляемую на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность темы

Создание новых и совершенствование существующих методов химического анализа, особенно методов, обладающих экспрессностью, низкой стоимостью, легкостью реализации во внелабораторных условиях, возможностью применения методологии скрининга, давно уже стало одним из приоритетных направлений аналитической химии. Работы в этой области проводились ранее и остаются актуальными в настоящее время. К числу методов, отвечающим перечисленным достоинствам, следует отнести методы оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, такие как спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения (СДО). К возможностям совершенствования данных методов следует отнести создание и использование новых форм спектрофотометрических реагентов, поиск механизмов управления характеристиками новых аналитических систем, разработку комбинированных методов, совмещающих проведение аналитической реакции и концентрирование с последующим определением методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Задача реализации этих возможностей была решена Владимиром Владимировичем Апяри в его диссертации, посвященной развитию новых подходов в данных методах. Предложенные автором новые подходы основаны на использовании в спектрофотометрии и методе СДО ряда новых гетерогенных аналитических систем. Особый интерес вызывают твердофазные реагенты на основе модифицированного пенополиуретана (ППУ), наночастиц (НЧ) золота и серебра для определения содержания соединений, не имеющих хромофорных групп в своем составе и являющихся основными компонентами многих лекарственных препаратов, различных промышленных объектов, биологических жидкостей.

Все вышесказанное делает тему диссертационной работы В.В.Апяри актуальной и интересной для современной аналитической химии.

Научная новизна диссертационной работы В.В.Апяри при разработке новых подходов в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии заключается:

в синтезе новых твердофазных хромогенных реагентов – химически модифицированных ППУ. В результате проведения последовательных полимероподобных превращений с участием концевых толуидиновых групп ППУ стало возможным расширение числа определяемых интенсивно окрашиваемых соединений (в частности, ароматических аминов, ароматических альдегидов, фенолов, аминифенолов, кетонов, гидроксibenзойных кислот),

в использовании исходных промышленных ППУ с концевыми толуидиновыми группами в качестве твердофазных реагентов для определения ароматических аминов и альдегидов, благодаря образованию интенсивно окрашенных продуктов, обусловленному протеканием различных химических реакций с их участием (например, диазотирования нитрит-ионами, азосочетания с диазотированными ароматическими аминами, конденсации с ароматическими альдегидами и др.),

в установлении основных факторов и обосновании возможных механизмов, влияющих на протекание химических реакций с участием ППУ,

в обосновании новых возможностей использования наночастиц золота и серебра в качестве гетерогенных аналитических систем,

в выявлении особенностей формирования, окисления и агрегации НЧ в растворе и на поверхности ППУ в присутствии соединений различных классов, не имеющих хромофорных групп, в частности, поликатионов, антибиотиков, неорганических анионов,

в предложении нового способа получения нанокомпозитных материалов, включающих ППУ и различные наночастицы, основанного на формировании НЧ в фазе полимера,

в предложении новых способов численной оценки интенсивности окраски твердофазных аналитических форм, использующих бытовые цветорегистрирующие устройства (офисные сканеры, цифровые фотоаппараты, калибраторы мониторов).

Практическая значимость диссертационного исследования состоит:

в разработке новых гетерогенных аналитических систем на основе модифицированного ППУ для определения содержания различных токсичных органических соединений и неорганических ионов в водах разного типа, медицинских объектах, лекарственных препаратах, пищевых добавках,

в разработке гетерогенных аналитических систем на основе НЧ золота и серебра для определения ряда тиосоединений, соединений катионной природы, сульфата и пирофосфата в водных средах,

в предложении новых способов синтеза нанокомпозитных материалов на основе ППУ и НЧ золота и серебра,

в предложении нового комбинированного способа определения содержания различных соединений, сочетающего использование новых гетерогенных систем и численную оценку интенсивности окраски твердофазных аналитических форм с помощью бытовых цветорегистрирующих устройств, не уступающего, а в ряде случаев превосходящего по метрологическим характеристикам существующие методы оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Диссертационная работа В.В.Апери содержит все обязательные компоненты докторской диссертации и состоит из введения, шести глав, порядок следования которых отражает логику выполненного исследования, выводов, заключения, списка цитируемой литературы из 549 наименований. Она изложена на 391 странице текста, содержит 122 рисунка и 93 таблицы.

В первой главе описаны используемые в работе твердофазные реагенты как промышленные, так и синтезированные автором, оборудование, методики эксперимента и методы обработки экспериментальных данных. Объектами исследования служили органические соединения различной природы, неорганические ионы, наиболее часто встречающиеся в водах разного типа, медицинских объектах, лекарственных препаратах, пищевых добавках. Большинство исследуемых соединений не содержали в своем составе хромофорных групп.

Последующие 2 – 6 главы представляют интересные и значимые результаты для современной аналитической химии. Во всех главах критически проанализированы основные литературные данные. В целом литературный обзор каждой главы написан в хорошем литературном стиле и, несомненно, носит аналитический характер. В этих же главах приведены данные исследования автора о предложенных им основных подходах использования различных гетерогенных систем и новых способах обработки полученных экспериментальных данных в методах спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Ниже приведено более подробное их содержание.

Во второй главе обоснована возможность использования ППУ, содержащего концевые толуидиновые группы, в качестве твердофазного хромогенного реагента в методе СДО для определения содержания ряда органических соединений и неорганических ионов в анализе реальных объектов (образцах почвы, овощей, пищевых добавок). Проведено всестороннее исследование взаимодействия ППУ с определяемыми соединениями. Разработаны методики их определения, характеризующиеся хорошими аналитическими характеристиками.

Третья глава диссертации посвящена изучению возможностей создания новых твердофазных реагентов – химически модифицированных ППУ. Получение таких

реагентов реализуется в результате проведения последовательных полимероподобных превращений с участием концевых толуидиновых групп ППУ. Как было установлено автором, к одному из таких превращений может быть отнесена реакция diazotирования, приводящая к образованию diazotированного ППУ. В этой же главе приведено всестороннее исследование по возможности использования полученного нового твердофазного реагента для определения ряда органических соединений, способных к реакции азосочетания. Установлено, что интенсивная окраска продуктов взаимодействия diazotированного ППУ с определяемыми органическими соединениями как без дополнительной обработки, так после обработки кислотой и аммиаком, позволяет создавать новые тест - методы для выяснения природы аналита. Особый интерес вызывает применение реакций азосочетания diazotированного ППУ для определения нитрит - ионов в форме азосоединений в образцах конденсата выдыхаемого воздуха пациентов – здоровых и больных легочными заболеваниями. Показано, что полученные результаты определения могут быть использованы в диагностических целях и при проведении медицинских исследованиях.

В четвертой главе обсуждаются аналитические возможности разработанных автором новых подходов использования НЧ золота и серебра различных типов и их агрегатов в качестве хромогенных реагентов в спектрометрии, СДО и тест – методах анализа для определения ряда соединений, не имеющих хромофорных групп в своем составе. Представленные результаты исследования включают методики синтеза наночастиц золота и серебра различных типов, приведены их характеристики. Систематическое изучение влияния различных факторов, варьируемых на стадиях синтеза, на выход, агрегативную устойчивость, на интенсивность полосы ППР позволило диссертанту выбрать оптимальные условия синтезов. Следует отметить, что приведенные диссертантом описания методик синтеза наночастиц золота и серебра, а также инструментальных приемов исследования полученных материалов позволят в полной мере воспроизводить результаты, полученные в работе. В данной главе также приведены данные, посвященные изучению особенностей агрегации наночастиц золота и серебра в растворах и в фазе модифицированных ими ППУ. Выявлены основные факторы, оказывающие влияние на агрегацию наночастиц. Заслугой автора является выявление основных приемов выбора и управления характеристиками аналитических систем: «наночастицы – аналит». Было предложено несколько основных направлений аналитического использования НЧ благородных металлов в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. На конкретных примерах показано, что эти направления определяются тремя процессами, протекающими с их участием:

формированием, окислением, агрегацией. В первом случае наночастицы серебра и золота могут быть использованы в роли аналитической формы при определении восстановителей. Во втором – как аналитический реагент для определения окислителей, причем в этом варианте, как правило, используют наночастицы серебра. В третьем случае наночастицы, главным образом золота, используют в качестве аналитического реагента для определения веществ, вызывающих их агрегацию. Полученные результаты легли в основу новых методов определения содержания ряда важных органических соединений, входящих в состав фармацевтических препаратов, биологических объектов, биологически активных добавок, объектов пищевой промышленности и вод разного типа. Предложенные методики определения характеризуются хорошей воспроизводимостью и правильностью результатов определения, характерными для данного метода анализа.

Пятая глава посвящена разработке новых вариантов комбинированных методов оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, представляющих сочетание сорбционного концентрирования определяемых соединений с их определением непосредственно в фазе сорбента. Установлено, что оптимальные условия использования этих комбинированных методов определяются как природой сорбента, на котором реализуется концентрирование определяемого аналита, так и природой аналита. Рассмотрены конкретные примеры определения содержания как индивидуальных соединений, так и суммарного содержания отдельных классов важных органических соединений при использовании в качестве сорбентов ППУ, оксида алюминия, сорбентов на основе кремнеземной матрицы, немодифицированного сверхсшитого полистирола. Предложенные способы успешно апробированы при анализе реальных объектов.

В шестой главе автором впервые предлагается использование доступного, дешевого, простого в употреблении оборудования (офисный сканер, цифровой фотоаппарат, калибратор мониторов) для проведения измерений интенсивности окрашенных продуктов. Приведен общий подход, выбраны оптимальные условия использования данных компактных цифровых устройств в лабораторных и полевых условиях. Показано, что их использование существенно сокращает время анализа при наличии всесторонней математической обработки результатов. Сравнение пределов обнаружения органических соединений, полученных при использовании для регистрации аналитического сигнала спектрометра диффузного отражения, сканера и цифрового фотоаппарата, позволило заключить, что по чувствительности сканер и цифровой фотоаппарат не уступают спектрометру диффузного отражения.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе не сказано, как при интерпретации полученных результатов учитывается неоднородность состава используемых гетерогенных аналитических систем: ППУ с наличием концевых толуидиновых групп; наночастиц золота и серебра различных типов. При использовании этих твердофазных аналитических реагентов большинство окрашенных продуктов характеризуются широкими размытыми спектрами диффузного отражения. Эти спектры могут принадлежать смеси образующихся окрашенных продуктов. Так в промышленном ППУ, используемом автором в данном исследовании, имеется по меньшей мере две концевых толуидиновые группы, соотношения которых определяется особенностями синтеза ППУ (либо 65/35, либо 80/20). При образовании окрашенных продуктов с их участием возможно образование двух продуктов с различной длиной π - системы, имеющих разный цвет. При использовании НЧ благородных металлов спектры диффузного отражения также могут принадлежать смеси, так как при их синтезе образуются наночастицы различных размеров и морфологии. В решении данной проблемы может помочь производная спектроскопия, которая позволяет точно определять положение максимумов размытых и сильно перекрывающихся полос.
2. В работе не рассматривается влияние толщины исследуемого образца сорбента ППУ на цвет получающегося продукта. Неясно, имеют ли продукты реакций однородную окраску.
3. При использовании цифрового фотоаппарата в качестве альтернативы спектрометру диффузного отражения необходимо учитывать возможность фотохимических превращений, которые могут протекать как с исходными реагентами, так и с окрашенными продуктами под действием вспышки. В работе не указан спектральный диапазон вспышки.

Сделанные замечания не имеют принципиального значения, и не снижают положительной оценки диссертации. Автореферат правильно отражает основные положения диссертации.

Заключение

В целом, диссертационная работа В.В.Апери «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представляет законченную научно-квалифицированную работу, в которой на основании выполненных автором исследований сделаны новые научные достижения в развитии спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Предложенные новые подходы использования гетерогенных аналитических систем для

определения различных классов органических соединений и неорганических ионов имеют большое практическое значение для охраны здоровья людей и контроля состояния окружающей среды. Результаты диссертации могут быть использованы в организациях, осуществляющих контроль качества лекарственных препаратов, в организациях, занимающихся разработкой способов определения физиологически активных органических веществ в биологических объектах, в МГУ, СПбГУ, Омском, Уральском, Кабардино-Балкарском государственных университетах, РХТУ, ГЕОХИ РАН, ИВС РАН, Институте биоорганической химии РАН, НИИ питания РАН и др.

По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа В.В. Апяри на тему «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем» полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Как научно-квалификационная работа, диссертация представляет собой законченное исследование, а ее автор Апяри Владимир Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории ХС и ОГП
Института геохимии и
аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН,
доктор химических наук по
специальности 02.00.02 –
Аналитическая химия
Романовская Галина Ивановна



Романовская Г.И.

« 3 » ноября 2016 г

Почтовый адрес:
Телефон:
e-mail:

119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19
8(495) 939 70 46
gromanovskaya@yandex.ru



Подпись Галины Ивановны Романовской
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

Сведения об официальном оппоненте

(Согласие на оппонирование)

Я, Романовская Галина Ивановна, 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: старший научный сотрудник

Должность: ведущий научный сотрудник

Место и адрес работы: ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» РАН,

119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19.

Телефон: (499) 137-75 - 27

Адрес электронной почты: gromanovskaya@yandex.ru

Опубликованные работы по специальности оппонлируемой диссертации:

1. Романовская Г.И., Королева М.В., Бронский В.С., Зуев Б.К. Новые наноматериалы для управления люминесценцией полициклических ароматических углеводородов. // Доклады академии наук. 2016. Т. 467. № 3. С. 296.

2. Романовская Г.И. Флуоресценция пирена в неоднородных средах, содержащих наночастицы серебра. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 871.

3. Романовская Г.И., Королева М.В. Супрамолекулярные структуры наночастиц серебра в растворах ионных поверхностно-активных веществ. Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 66.

4. Романовская Г.И., Оленин А.Ю., Васильева С.Ю. Концентрирование полициклических ароматических углеводородов химически модифицированными наночастицами серебра. Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 327-331.

5. Kudrinskiy A.A., Krutyakov Yu.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V., Romanovskaya G.I., Vasilyeva S.Yu. Sensitized fluorescence of silver nanoparticles in the presence of pyrene. // Journal of Fluorescence. 2009. Т. 19. № 3. С. 473-478.

6. Васильева С.Ю., Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Погонин В.И., Коротков А.С., Зуев Б.К. Сорбционное концентрирование пирена наночастицами серебра и его люминесцентное определение в водных растворах. // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 12. С. 1244-1250.

7. Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Васильева С.Ю., Кудринский А.А., Лисичкин Г.В. Синтез и сорбционно-люминесцентные свойства гидрофобных наночастиц серебра в присутствии пирена. // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 1. С. 32-37.

Ведущий научный сотрудник,

д.х.н.

13 сентября 2016 г.



Романовская Г.И.

Романовская Г.И.

Подпись руки Романовской Галины Ивановны
удостоверяю *Зинаида Зинурова*
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН