

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Анисимович Полины Владимировны "Сорбционно-спектроскопическое определение аналитов с использованием желатиновых пленок, модифицированных 3,4,5-тригидроксифлуоронами", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия**

Диссертационная работа П.В. Анисимович относится к современной и интенсивно развивающейся области аналитической химии – разработке экспрессных методов и средств анализа. В последние годы для этих целей все шире используют различные варианты сорбционно-спектроскопических и тест-методов анализа. Несмотря на успехи в практической реализации этих методов в химическом анализе, вопросы, связанные с поиском и разработкой новых твердофазных реагентов (чувствительных элементов), их доступностью, стоимостью и технологичностью применения требуют своего настоящего решения. Жесткое регламентирование содержания компонентов в объектах окружающей среды предполагает высокие требования к чувствительности и селективности соответствующих методик анализа и делает необходимым постоянное совершенствование аналитических характеристик существующих методов их определения. Вполне современной и весьма оригинальной является и проработанная в диссертационной работе П.В. Анисимович идея о возможности разработки новых твердофазных реагентов для экспресс-обнаружения различных аналитов за счет использования отвержденного желатинового геля, модифицированного 3,4,5-тригидроксифлуоронами. Актуальность постановки исследования связана с дальнейшим развитием теоретических, методических и инструментальных основ сорбционно-спектроскопических и тест-методов анализа, расширением аналитических возможностей этих методов анализа на примере определения ионов свинца (Pb) в водных средах и белка в биологических жидкостях. Актуальность темы диссертации подтверждена также ссылками на поддержку выполненного исследования различными грантами.

**Научная новизна** диссертационной работы П.В. Анисимович заключается в совокупности новых экспериментальных данных об особенностях иммобилизации в желатиновом геле, как самих реагентов – пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного, так и их комплексов с ионами металлов. Весьма интересными с научной точки зрения представляются выводы автора, подкрепленные соответствующими экспериментальными данными, о модифицирующем действии желатиновой среды на оптические, кислотнo-основные и комплексообразующие

свойства иммобилизованных реагентов. Заслуживают внимания сведения, полученные методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, о морфологии поверхности желатиновых пленок, модифицированных 3,4,5-тригидроксифлуороном и их металлокомплексами. Удачной находкой является использование прозрачного чувствительного элемента на основе пирогаллолового красного, иммобилизованного в желатиновую матрицу, для разработки методики сорбционно-спектроскопического определения белка в биологических жидкостях.

**Практическая значимость** работы состоит в разработке комплекса оригинальных методик изготовления чувствительных элементов, основанных на иммобилизации 3,4,5-триоксифлуоронов в индикаторные пленки на основе отвержденного желатинового геля, и новых экспрессных методик определения свинца в воздухе рабочей зоны и общего белка в биологических жидкостях. Важно отметить, что П.В. Анисимович выполнила большую часть исследований с использованием относительно недорогого отечественного оборудования, что, на мой взгляд, в будущем делает перспективным внедрение разработанных методик в аналитическую практику.

Диссертационная работа изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 20 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (419 наименований).

Во введении сформулированы цель и задачи исследования. Обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.

В обзоре литературы (глава 1) отражено современное состояние сорбционно-спектроскопических методов анализа: рассмотрены основные типы сорбентов, обсуждены подходы к иммобилизации реагентов и способы детектирования аналитического сигнала с использованием твердофазных реагентов. Отдельное внимание уделено оптически прозрачному отвержденному желатиновому гелю, как матрице для проведения аналитических реакций. Рассмотрено влияние организованных сред на оптические, протолитические и комплексообразующие свойства иммобилизованных реагентов, обсуждены протолитические и комплексообразующие свойства пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного. На основании анализа литературных данных автор делает обоснованный вывод о необходимости систематических исследований твердофазных реагентов на основе пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного, иммобилизованных в отвержденный желатиновый гель для последующего определения аналитов, отмечает, что эти реагенты

ранее в таком качестве не были исследованы и формулирует основные задачи исследования.

Во второй главе дано подробное описание использованных в исследовании реагентов, аппаратуры и методик проведения эксперимента. Методики описаны исчерпывающе, приведенные сведения позволяют детально воспроизвести полученные в работе результаты.

В третьей главе приведены результаты изучения сорбции пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного в отвержденный желатиновый гель в зависимости от времени контакта фаз, pH и состава раствора. Там же приведены данные по влиянию этилового спирта и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на сорбцию красителей в желатиновую пленку. На основании сравнения констант ионизации красителей в растворах и двухфазной системе «раствор/желатиновая пленка» автор показала, что иммобилизация реагентов в отвержденный желатиновый гель приводит к усилению их кислотных свойств. Отмечено, что этот эффект коррелирует с эффектом, наблюдаемым в присутствии катионных ПАВ.

Четвертая глава посвящена изучению взаимодействия иммобилизованных в желатиновый гель пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного с ионами свинца и меди. Показано, что желатиновый гель оказывает заметное влияние на комплексообразующие свойства этих триоксифлуоронов. Несомненный интерес представляют выводы автора о химизме комплексообразования элементов с иммобилизованными реагентами и о морфологии поверхности желатиновых пленок, модифицированных этими реагентами и их металлокомплексами.

В пятой главе изучено взаимодействие твердофазных реагентов на основе пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного, иммобилизованных в желатиновый гель, с белками. Выбраны условия проведения индикаторной реакции: состав буферного раствора, концентрация реагента, время контакта фаз.

В заключительной шестой главе диссертации приведены результаты практического применения разработанных автором чувствительных элементов на основе модифицированных желатиновых пленок для сорбционно-спектроскопического и тест-определения свинца (II) в воздухе рабочей зоны и сорбционно-спектроскопического определения общего белка в биологических жидкостях. Рассчитаны метрологические характеристики методик, правильность определения подтверждена методом «введено-найдено».

Выводы диссертационной работы хорошо обоснованы. Работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных. Результаты исследований П.В. Анисимович прошли широкую апробацию. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, включая 7 статей, 11 тезисов докладов и 1 патент РФ.

Изложенное позволяет сделать вывод о том, что П.В. Анисимович выполнила результативное исследование, относящееся к актуальной области науки.

Наряду с неоспоримыми достоинствами проделанной работы, в качестве замечаний необходимо отметить:

1. В качестве матрицы для разработки чувствительных элементов автор выбрала желатиновые пленки, которые были получены из «фотографической пленки для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~ 20 мкм, из которого полностью удаляли галогениды серебра, используя коммерческие растворы Agfa Graphics NV (Belgium)» (с. 63). В тексте диссертации, на мой взгляд, следовало бы большее внимание уделить способу получения этих пленок, а не ограничиться фразой, приведенной выше. В связи с этим возникает вопрос: зависят ли свойства полученных пленок при замене одной партии фотографической пленки для офсетной печати на другую?

2. При выборе условий сорбции реагентов в желатиновую пленку автор делает вывод о том, что на «сорбционную способность желатина по отношению к ПГК и БПГК заметно влияет рН среды» (с. 81) и что «Оптическая плотность полученных пленок максимальна в диапазоне рН от 2.5 до 4.5» (с. 82). Между тем, из данных, приведенных на рис. 2 в автореферате и рис. 9 в диссертации, видно, что зависимости оптической плотности от рН имеют колоколообразный вид с максимальными и примерно одинаковыми значениями оптической плотности при рН 3 – 4 и эти максимальные значения заметно отличаются от значений при рН 2.5 и 4.5. Возникает вопрос: почему зависимость оптической плотности пленок от времени выдерживания была получена при рН 4.5 (рис. 8), а изотермы сорбции (рис. 11) при рН 4.5 и 3.5?

3. Требуется объяснения фраза «Время установления гетерогенного равновесия в системе «раствор/желатиновая пленка», видимо, в большей степени определяется природой желатина» (с. 80). Автор тестировала разные желатиновые пленки?

4. Обязательным условием построения изотерм сорбции является установление равновесия в изучаемой системе. Из текста диссертации остается неясным, выполнялось ли это условие при построении изотерм сорбции в области низких концентраций

реагентов в водном растворе. Возможно S-образный вид изотерм (рис. 11) связан с тем, что время установления сорбционного равновесия в области низких концентраций было больше 50 мин?

5. В главе 4, посвященной изучению взаимодействия желатиновых пленок, модифицированных 3,4,5-тригидроксифлуоронами, с ионами меди и свинца не указана концентрация реагентов, которые были использованы для изготовления желатиновых пленок. Была ли она одинаковой для всей серии экспериментов, представленных в этой главе?

6. Требуется пояснения фразы: «Особенность систем «реагент в желатиновом геле» состоит в том, что создаваемые в фазе геля концентрации реагентов в несколько раз превышают возможные для этих же реагентов в водных растворах. Как показали наши исследования, после сорбции реагентов в оптимальных условиях концентрация реагента в желатиновой матрице примерно в 1000 раз превышает его максимально возможную концентрацию в водном растворе» (С. 113). В каких единицах концентраций было проведено это сравнение?

7. Из данных, приведенных в табл. 13, видно, что заметное влияние на сигнал индикаторных пленок при сорбционно-спектроскопическом определении свинца оказывают ионы меди, железа, алюминия и кадмия. Как устраняли влияние этих компонентов при анализе проб воздуха (с. 143)?

8. Есть замечания по оформлению диссертации. В диссертации встречаются неинформативные подписи к таблицам и рисункам и неудачные фразы. Так, например, в табл. 2 (автореферат) или табл. 11 (диссертация), подписанной как «Комплексообразующие свойства ПГК и БПГК, иммобилизованных в желатиновую пленку», помимо значений констант устойчивости, приведены значения коэффициентов распределения, степеней извлечения и молярных коэффициентов распределения. В подписях к рис. 22, 23 (диссертация) не указана концентрация металлов, в подписях к рис. 26, 27 (диссертация) не указана концентрация реагента.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают положительной оценки диссертации. Диссертационная работа П.В. Анисимович выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа П.В. Анисимович на тему «Сорбционно-спектроскопическое определение аналитов с использованием желатиновых пленок, модифицированных 3,4,5-тригидроксифлуоронами» полностью соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Как научно-квалификационная работа – диссертация представляет собой завершенное исследование, а ее автор Анисимович Полина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Профессор  
кафедры аналитической химии  
химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
доктор химических наук  
Дмитриенко Станислава  
Григорьевна



Дмитриенко С.Г.

Почтовый адрес:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,  
ГСП-1, МГУ, химический факультет, кафедра  
аналитической химии

Телефон:

+7 (495) 939-46-08

e-mail:

dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Подпись Дмитриенко С.Г. удостоверяю.

Декан Химического  
факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
академик РАН, профессор  
Лунин Валерий Васильевич



Лунин В.В.