

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Абакумовой Д.Д. на тему «Особенности суммарного определения различных форм (неорганической и органической) нахождения олова в водах Азовского и Черного морей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 - Экология (химические науки)

Актуальность диссертационного исследования

Только в последние десятилетия прошлого века человечество начало задумываться над стремительно нарастающим антропогенным воздействием на природу. Все более угрожающие уровни содержания токсичных веществ в почвах, растениях, мировом океане, атмосфере начали заметно влиять на здоровье человека и других живых организмов. Обеспокоенность мировой общественности экологическими проблемами привело к обсуждению мер по ограничению такого воздействия и подписанию международных деклараций, призванных сдержать рост загрязнений среды обитания. Аналитическая химия является основным инструментом контроля за состоянием окружающей среды и контроля эффективности международных договоров.

Одними из важнейших загрязнителей биосферы являются токсичные элементы, попадающие в экосистему с отходами производственной деятельности человека. Оловосодержащие соединения обладают высокой токсичностью, в результате чего некоторые из них включены в списки приоритетных загрязнителей. В этой связи **актуальность представленной диссертации**, посвященной разработке методов контроля соединений олова в водах Азовского и Черного морей, не вызывает сомнений.

Отмечу, что диссертационная работа выполнялась в рамках проекта РФФИ и администрации Краснодарского края № 20-43-235001 р_Наставник_Краснодар.

Объем и структура диссертации. Диссертация имеет оригинальную, выходящую за традиционные каноны, структуру. В литературном обзоре приведены данные о химических и физических свойствах олова, формах его нахождения и источниках поступления в среду обитания, а также об используемых в настоящее время методах аналитического контроля. На основании проанализированных данных сформулирована цель работы – разработка методик определения различных форм олова в водах с различной соленостью. Эта работа нацелена на совершенствование методов контроля состояния водной системы бассейна Черного и Азовского морей.

После литературного обзора автор переходит к изложению основных результатов своих исследований в одном большом Разделе, именуемом Экспериментальная часть и

обсуждение результатов. Этот Раздел состоит из 13 пунктов с подпунктами, что несколько затрудняет оценку результатов. Представляется, что традиционное разделение материала на Главы с выделенными задачами, методами решения и выводами было бы более удобочитаемым. Но это замечание техническое, не влияющее на оценку работы. К замечанию более существенному я мог бы отнести недостаточно четко сформулированное утверждение о важности определения суммарного (органического и неорганического) содержания олова. Это утверждение встречается неоднократно и дальше, в основной части Диссертации. Сделанное на стр. 37 утверждение о *«необходимости установления различных химических форм нахождения олова при анализе водных объектов для полноценной оценки их загрязнения очевидна, поскольку токсичность различных форм аналита неодинакова»* является убедительным. Действительно, для задач экологии важно определить содержания различных токсичных форм олова (органических и неорганических), а что дает суммарный баланс аналита для меня осталось не совсем понятно.

В разделах 2.1–2.9 приведены данные об использованных головных растворах, аппаратуре. Очень подробно описаны процедуры приготовления анализируемых растворов, растворов сравнения, растворов дериватизирующих соединений, приготовление растворов внутренних стандартов и растворов для генерации гидридов. Подробно описаны также различные методики определения ООС и содержания элементного олова. Мне очень понравилась тщательность выполненной Д. Абакумовой методической работы, четкое описание используемых реактивов и последовательности процедур приготовления необходимых растворов. Этот материал диссертации, несомненно, будет использоваться на следующих этапах работы. Следует отметить, что исследования, описанные в Диссертации, выполнены на самом современном аналитическом оборудовании, и это ставит Аналитический центр КубГУ в ряд передовых Российских аналитических центров.

В разделе 2.10. диссертации описаны эксперименты по определению органических соединений олова (ООС) в морских водах методом хромато-масс спектрометрии. Целевыми аналитами в этих исследованиях были монобутилолово (МВТ) и монофенилолово (МРТ). Вскользь замечу, что использование аббревиатуры русскими буквами английских терминов (например, монобутилолово - monobutiltin – МВТ) ставит читателя поначалу в ступор. Определены оптимальные режимы пробоподготовки (кислотность раствора, концентрация дериватизирующего агента и время протекания реакции). Выполнены не только модельные эксперименты с образцами разной солёности

(6% и 18%), доказывающие правильность разработанных методик, но и проведен анализ реальных образцов морской воды Черного и Азовского морей. Полученные данные о содержании ООС в этих образцах подтверждены методом «введено-найдено», что приходится признать удовлетворительным ввиду отсутствия альтернативных методов анализа, обладающих необходимой чувствительностью. К замечанию по этому разделу я бы отнес излишне категоричное заявление об отсутствии влияния матричных элементов при определении МВТ и МРТ в образцах морской воды. Данные в таблице 17 показывают, что полученные по разработанной методике содержания аналитов хотя и укладываются в доверительные интервалы, однако по всем растворам наблюдается систематическое занижение величин «найдено» по сравнению с «введено».

В разделе 2.11 описаны эксперименты по определению содержания неорганического олова в морской воде методами на основе ИСП. По традиционной схеме определены оптимальные параметры приборов iCAP-7400 и iCAP RQ. Правда, отметив рост аналитического сигнала олова при увеличении мощности ВЧ генератора, автор не объяснил критерий выбора указанных мощностей 1150 Вт и 1300 Вт, соответственно, ограничившись утверждением об *«оптимальном и стабильном уровне сигнала»*.

Диссертантом выполнен большой объем исследований по определению влияния матричных элементов на аналитический сигнал олова обоими методами – ИСП-АЭС и ИСП-МС. Выявлено влияние солености воды на величины сигналов и наклоны градуировочных графиков, найдены условия получения достоверных (правильных) величин содержания элементарного олова в морских водах.

Исследован метод генерации гидридов (ГГ), позволяющий заметно снизить влияние матричных элементов на аналитический сигнал элементарного олова. Выявлены основные матричные элементы (анионы и катионы), оказывающие наиболее сильное влияние на аналитический сигнал олова. Найдены оптимальные схемы ГГ, позволившие «очистить» аналитический сигнал олова и обеспечившие снижение пределов определения (ПО).

В разделе 2.12 описаны разработанные диссертантом методы определения суммарного (органического и неорганического) олова в морской воде. Обнаружено существенное влияние ООС на уровни сигналов элементного олова в обоих методах на основе ИСП. Как и в предыдущем разделе, выявлены основные интерференты, определяющие занижение аналитических сигналов. Для снижения такого влияния использован метод СВЧ-минерализации, позволяющий перевести все формы олова в элементное состояние. Найден оптимальный режим минерализации (время стадий,

окислительная смесь), обеспечивший ПО определения суммарного содержания олова на уровне ~ 0.5 мкг/дм³. Сделано предположение, что достигнутые ПО определяются высокой кислотностью минерализованных смесей и содержанием в них матричных элементов. Для повышения чувствительности определения и снижения ПО использовали метод ГГ после проведения минерализации. Такая комбинация СВЧ-ГГ позволила на порядок снизить ПО до уровня ~ 0.05 мкг/дм³, причем вне зависимости от солености воды. Для меня в этих результатах не вполне понятна малая разница в ПО для двух методов (0.05 для ИСП-АЭС и 0.03 для ИСП-МС)

Наконец, в последнем разделе 2.13 описаны эксперименты по разработке методов определения химических форм олова в морской воде. Такие аналитические методы, успешно развивающиеся в последние 15-20 лет, получили в англоязычной литературе термин Speciation. В этих методах разделение форм элемента проводится на первой стадии, за которой следует его неспецифическое, но чувствительное определение тем или иным спектроскопическим методом. Очень разработана комбинация разделения каким-либо хроматографическим методом с последующим ИСП-определением. В диссертации Д.Абакумовой для разделения химических форм олова использован метод селективной экстракции на силикагелиевых сорбентах. Исследованы различные сорбенты, из которых наилучшие результаты получены на силикагеле Диапак С18. Однако простое использование этого силикагеля для удерживания ООС не обеспечивает правильное определение форм олова. Разработана более сложная и многоступенчатая методика разделения форм олова, по которой содержание ООС в водах определяется по разности между суммарным содержанием олова по методике, описанной в предыдущем разделе, и содержания его неорганических форм.

Диссертация завершается выводами, которые в полной мере соответствуют поставленным целям и задачам работы. Содержание автореферата в полной мере отражает основные разделы и выводы диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы

Соискателем обсуждены особенности определения химических форм и суммарного содержания олова в исследуемых водных объектах. Выявлены особенности определения олова в природных водах, характеризующихся разной степенью солености. Установлены условия раздельного определения неорганической и органической форм нахождения олова в характеризующихся различным уровнем солености водах при ИСП-спектрометрическом определении аналита.

Теоретическая и практическая значимость работы. Подводя общий итог, следует отметить большой объем проведенных исследований, который потребовал от диссертанта хороших фундаментальных знаний в самых разнообразных разделах аналитической химии от различных методов химической пробоподготовки сложного объекта – морской воды, до инструментального определения органических и неорганических форм олова комбинированными методами на основе ИСП. Все поставленные в диссертации задачи успешно решены, разработаны эффективные аналитические методики, которые могут использоваться для экологического мониторинга бассейна морских вод.

Результаты диссертационной работы представляют несомненный практический интерес при организации и проведении экологического мониторинга водных объектов, могут найти внедрение в испытательных лабораториях Росприроднадзора, Госкомгидромета.

Степень обоснованности научных положений

Степень достоверности результатов, научных положений и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается интерпретацией литературных и экспериментальных данных по теме исследования, применением современных методов исследования, таких как методы газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием, атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, применением аттестованных стандартных образцов и согласованностью теоретически ожидаемых и экспериментально полученных результатов, их воспроизводимостью и непротиворечивостью известным данным из литературных источников.

Основные результаты диссертационного исследования изложены соискателем в статьях профильных научных журналов, материалах научных конференций. По результатам исследований соискателем в соавторстве опубликованы 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Scopus, а также 6 тезисов докладов в материалах научных конференций.

Замечания по диссертационной работе

Как к любой квалификационной работе к диссертации можно предъявить ряд замечаний:

1. Общее замечание по всей работе – невнимание к статистической обработке результатов. В разных местах приводятся цифры пределов обнаружения олова различными методами и никак не обсуждается значимость различий этих цифр при

минимальной их разности. Например, насколько значимо различие в ПО двумя разными методами 0.03 ppb и 0.05 ppb? Эти минимальные различия никак не обсуждаются и для других показателей.

2. Одно из основных замечаний по работе связано с непонятно малым различием в ПО олова методами ИСП-АЭС (0.05 ppb) и ИСП-МС (0.03 ppb). В таблицах коммерческих приборов ПО для ИСП-МС < 0.008 ppb, а для ИСП-АЭС - < 6 ppb. В диссертации никак не обсуждаются определенные в работе ПО для этих методов. ПО в табл. 4 (Диссертация) вызывают серьезные вопросы. Давать одинаковые (практически) ПО для питьевой и сточной воды – это абсурд. Приведенный ПО в таблице для ИСП-МС на три (!) порядка выше опубликованных литературных значений. Это вопрос не к диссертанту, а к составителям таких ГОСТов.

3. Почему после СВЧ-минерализации деионизованной воды ПО для ИСП-АЭС возрастает на порядок по сравнению с прямым определением олова, а ПО для ИСП-МС остается практически неизменным (см текст Диссертации и п.3 Выводов). Значит ли это, что при минерализации в конечный раствор для анализа попадают какие-то молекулярные фракции, проявляющиеся при эмиссионном определении?

4. Проверяли ли стабильность отобранных проб при хранении при $T=4^{\circ}\text{C}$? Обычно считается, что для длительного хранения проб следует использовать $T=-18^{\circ}\text{C}$.

5. Не обсужден результат независимости чувствительности определения олова от солености воды. Это позволило автору пользоваться градуировкой по воде, но не заставило задуматься над причинами такого поведения. Хотелось бы еще понять, что в данном контексте автор понимает под «чувствительностью», пределы определения или наклон градуировочного графика.

6. Стр.37 *«Хотя ИСП-МС и ИСП-АЭС являются высокочувствительными методами элементного анализа, но и они не дают информацию о химических формах нахождения аналитов».* От методов на основе ИСП никто не ждёт информацию о химических формах элементов, поскольку вся эта информация теряется на стадии атомизации и ионизации в плазме. Диссертант, несомненно, это хорошо понимает, но высказывается небрежно.

7. стр.38 *«предконцентрирование»* это слишком, достаточно традиционного «концентрирование».

Заключение

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации, которая выполнена на высоком научно-методическом уровне. Считаю, что

диссертационная работа Абакумовой Д.Д. «Особенности суммарного определения различных форм (неорганической и органической) нахождения олова в водах Азовского и Черного морей» по объему, качеству выполненных теоретических и экспериментальных исследований, степени научной новизны и практической значимости полученных результатов в области «Экология (химические науки)» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в текущей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Абакумова Дарья Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. Экология (химические науки).

Зав. лабораторией аналитической спектроскопии
Института спектроскопии РАН, профессор,
доктор физико-математических наук

Большов Михаил Александрович

Почтовый адрес:
Институт спектроскопии РАН
108840, Москва, Троицк,
ул. Физическая, д. 5
Телефон: 7-495-851-0227
e-mail: mbolshov@mail.ru
05.12.2022

Подпись М. А. Большова заверяю, Ученый секретарь Института спектроскопии
к.ф.м.н Р.А. Кильдиярова

