

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Федан Дмитрия

«Аналитическое применение твердофазной экстракции иода в полиметакрилатную матрицу», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы диссертации

Определение биологически активных веществ и веществ, обладающих различной окислительно-восстановительной способностью, до настоящего времени остается актуальной задачей аналитической химии. Для устранения дефицита иода его добавляют в различные продукты питания и напитки, биологически активные добавки. Контроль за содержанием иода и его форм в продуктах питания обуславливает необходимость совершенствования имеющихся и разработку новых методов его определения. Соединения иода используются для определения различных окислителей и восстановителей в варианте иодометрического титрования. Титриметрические методы характеризуются высокой точностью, но не обладают достаточной чувствительностью.

Для повышения чувствительности методик используют предварительное концентрирование определяемого компонента сорбентами различной природы с последующим его определением непосредственно в фазе сорбента

В этой связи диссертационная работа Федана Д., посвященная использованию твердофазной экстракции иода полиметакрилатной матрицей для определения различных форм иода, окислителей и восстановителей с измерением оптических характеристик твердой фазы спектрофотометрическим методом, *является актуальной.*

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка из 119 использованных литературных источников, изложена на 133 странице машинописного текста, содержит 29 рисунков и 35 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, приведены выносимые на защиту положения.

Первая глава (литературный обзор) состоит из трех разделов. В данной главе представлено общее описание и особенности твердофазной экстракции, как современного комбинированного метода, позволяющего проводить определение интересующих компонентов непосредственно на твердом носителе (экстрагенте), используя спектроскопические методы анализа. Рассмотрены некоторые материалы, применяемые в качестве твердофазных экстрагентов и предъявляемые

к ним требования, особенности измерения аналитического сигнала в твердой фазе. Рассмотрены иодометрические твердофазно-экстракционные методики определения различных аналитов. В заключении отмечено, что твердофазная экстракция со спектрофотометрическим детектированием аналитического сигнала имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционной жидкостной, а использование полиметакрилатной матрицы (ПММ) в качестве твердофазного экстрагента значительно упрощает измерение аналитического сигнала за счет высокой прозрачности с использованием стандартного спектрофотометрического оборудования.

Несмотря на небольшой объем, литературный обзор создает благоприятное впечатление четкостью и последовательностью изложения самой необходимой информации.

Во второй главе приведены данные об используемых реагентах, оборудовании и методиках проведения экспериментов.

Третья глава (экспериментальная часть) состоит из двух разделов, в ней приведены результаты исследования условий твердофазной экстракции иода и рассмотрены различные модели изотерм сорбции иода ПММ. Анализ полученных результатов свидетельствует, что модель Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича обеспечивает более эффективную корреляцию, чем модель Ленгмюра.

Четвертая глава состоит из пяти разделов. Глава посвящена разработке методик иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты, а также сравнению термолинзовой спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии, в качестве методов фиксирования аналитического сигнала для разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Впервые изучена твердофазная экстракция иода полиметакрилатной матрицей и показано и определены условия ее использования для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитрит-ионов, селена (IV), мышьяка (V) и аскорбиновой кислоты. Новизна предложенных подходов подтверждена патентом РФ № 2682650 «Способ определения иодата с использованием полиметакрилатной матрицы».

Впервые предложено использование термолинзовой спектроскопии для повышения чувствительности иодометрических методик на основе твердофазной экстракции иода полиметакрилатной матрицей.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования. Для оценки правильности разработанных методик использовались стандартные подходы: метод добавок и сопоставление с данными, полученными независимыми методами. В частности, при определении иодат-ионов в качестве метода сравнения использована титриметрическая

методика ГОСТ Р 51575-2000; при определении пероксида водорода – титриметрическая методика ГОСТ Р 56991-2016.

Объем проведенных исследований соответствует поставленным целям и достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Примененные приборы, реактивы, методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам.

Практическая значимость работы

Разработаны новые методики иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты в различных объектах. Определены метрологические характеристики соответствующих методик.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным, на которые в тексте диссертации имеются соответствующие ссылки.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Федана Д. результаты имеют важное практическое значение для развития научных исследований в области создания новых сорбционных материалов и разработке на их основе сорбционно-спектрофотометрических методик определения окислителей и восстановителей в продуктах питания, лекарственных средствах и объектах окружающей среды.

Научные результаты, полученные при выполнении работы, а также разработанные методики твердофазно-спектрофотометрического определения иодид-ионов, иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения IO_3^- , H_2O_2 , NO_2^- и Se(IV) , мышьяка (III, V), аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах, лекарственных средствах и объектах окружающей среды могут использоваться в аналитических лабораториях, занимающихся контролем качества продуктов питания.

Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся разработкой сорбционно-спектрометрических методик определения различных компонентов в объектах окружающей среды и продуктах питания.

По материалам диссертации опубликовано 10 работ: 4 статьи, входящие в базы цитирования Scopus и Web of Science, в том числе 1 статья в журнале Q1, 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня и 1 патент РФ.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена.

В работе приведен большой объем экспериментальных, теоретических данных и их обстоятельная интерпретация, однако по материалу диссертации следует сделать некоторые замечания:

1. В тексте диссертации, к сожалению, отсутствуют достаточные обоснования, позволяющие утверждать, что из растворов сорбируется не $[I_3]^-$, а именно I_2 с образованием молекулярного комплекса, который затем преобразуется в трийодид-ион $[I_3]^-$ уже в ПММ. В стандарт-титре иода, он преимущественно находится в виде $[I_3]^-$ и I^- , а не I_2 , поэтому судить о сорбции I_2 из подобных растворов затруднительно.
2. В тексте диссертации не приведено исследование времени контакта фаз при твердофазной экстракции иода, а влияние pH среды ограничивается только двумя значениями 2 и 5,5. Хотя в табл. 8, и на рис. 33 приведено значение pH 1,2. Поскольку в дальнейшем все предлагаемые аналитические методики связаны с твердофазной экстракцией иода, а происходить окислительно-восстановительные реакции могут при различных значениях pH, то этот фактор следовало более детально рассмотреть, как и время контакта фаз. В разделе 4.1.1 автор рассматривает влияние времени контакта фаз на метрологические характеристики методики определения иода (стр. 63). Показано, что увеличение времени контакта с 2,5 до 10 мин приводит к увеличению чувствительности методики и снижению пределов обнаружения. Почему время ограничивается 10 мин, возможно, при 30 мин автор получил бы характеристики еще лучше? Для этого следовало провести предварительное исследование влияния времени контакта фаз на степень извлечения иода ПММ.
3. На рис. 4 приведена изотерма сорбции иода ПММ, автор относит ее к L-типу и использует для ее описания различные модели. Автор делает заключение, что экспериментальная изотерма лучше описывается моделями Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича и механизмом сорбции является хемосорбция иода, что является спорным утверждением, без приведения дополнительных доказательств. Вид экспериментальной изотермы может указывать на то, что эксперимент проводился не в оптимальных условиях, но это сложно оценить, поскольку ни в описании, ни в подписи к рисунку не указаны ни pH, ни время сорбции. Также чтобы отнести изотерму к L-типу, на начальном участке она должна иметь «выпуклый» характер. При описании изотермы сорбции автор рассуждает о сорбции именно I_2 , но при построении изотерм сорбции определяет исходную и равновесную концентрацию аналита по количеству суммарно оттитрованного $[I_3]^-$ и I_2 тиосульфатом натрия (стр. 33-34).
4. Не рассматриваются причины неколичественного извлечения (74-78%) иода ПММ. Выражение «хорошо извлекается» (стр. 56) не корректное, поскольку

являет субъективной оценкой, есть критерии количественного и неколичественного извлечения.

5. При разработке иодометрической сорбционно-фотометрической методики определения иодид-ионов (раздел 4.1.1) предложено два варианта. Для выбора оптимальных условий в первом варианте предложено использовать полное факторное планирование эксперимента (ПФЭ). Но в дальнейшем автор не использует этот подход.
6. В исследовании мешающего влияния различных ионов при определении иодида указано (стр. 70), что медь(II) не мешает в соотношении $\Gamma:\text{Cu}^{2+}$ 1:100, т.е. определению $0,5 \text{ мг/дм}^3 \Gamma$ не мешает до $50 \text{ мг/дм}^3 \text{Cu}^{2+}$, с чем это связано? Существует известная иодометрическая методика определения меди(II), основанная на ее взаимодействии с иодидом и образовании малорастворимого соединения CuI и I_2 . Выражения «незначительное мешающее влияние» и «в большей степени определению мешают» (стр. 70) являются субъективной оценкой, вместо этого следовало указывать соотношения аналита к мешающему компоненту.
7. На рис. 9 в спектре поглощения холостого образца присутствует максимум при 365 нм, характерный для адсорбированного иода, с чем это связано?
8. На стр. 67 автор пишет, что окраска ПММ пластин «сохраняется продолжительное время» без указания конкретного времени (минуты, часы, сутки и т.д.).
9. Определение нитритов (стр. 73) проведено как определение окислителей по реакции с Γ , однако нитриты слабые окислители и эта реакция протекает медленно и нестехиометрично, как этот фактор влияет на иодометрическое сорбционно-фотометрическое определение нитритов?
10. Для оценки правильности определения иодид-иона (стр. 72), по разработанной методике, был использован метод добавок. Однако, в табл. 16 приведены только значения «найдено» и не приведены значения «введено», что затрудняет оценку правильности разработанной методики.
11. Использование термолинзовой спектроскопии (ТЛС), как правило, приводит к повышению чувствительности методик определения по сравнению с обычной спектрофотометрией. Однако пределы обнаружения разработанных сорбционно-спектрофотометрических методик в большинстве случаев ниже или сопоставимы с пределами обнаружения ТЛС методик с предварительным концентрированием иода в ПММ (табл. 34). Коэффициенты чувствительности, приведенные в табл. 35 не соответствуют коэффициентам в уравнениях градуировочных зависимостей (табл. 34). Приведенные уравнения в табл. 34 свидетельствуют о том, что градуировочные графики не проходят через 0, за исключением определения иода. С чем это связано?

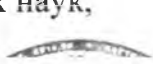
Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель достигнута, а задачи

исследования – выполнены. В работе представлен большой объем экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Диссертационная работа Федана Д. представляет завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, проработки научной новизны и практической значимости, в которой, на основании выполненных автором исследований, решены задачи создания новых методик твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты с использованием полиметакрилатных матриц.

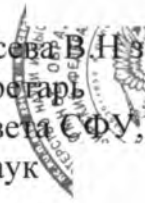
По объёму, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Аналитическое применение твердофазной экстракции иода в полиметакрилатную матрицу» соответствует критериям п.8, п.9, п.10 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», утвержденного приказом ректора №93/од от 06.12.2018 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Федан Дмитрий заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Профессор кафедры
композиционных материалов и
физикохимии металлургических процессов
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»,
доктор химических наук,
профессор




Лосев Владимир Николаевич

Подпись Лосева В.Н. заверяю
Ученый секретарь
Ученого Совета СФУ,
канд.биол.наук




И.И. Морозова

29.10.2020 г.

тел. +7(391)206-20-10, E-mail: losevvn@gmail.com
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»