

Отзыв дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.08 на диссертацию Федан Дмитрия «Аналитическое применение твердофазной экстракции йода полиметакрилатной матрицей», представленной на соискание ученой степени к.х.н. по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертационная работа Д. Федан посвящена исследованию твердофазной экстракции йода полиметакрилатной матрицей и разработке методик йодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм йода (йод, йодид-ионы, йодат-ионы), пероксида водорода, нитрит-ионов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты в почве, фармацевтических препаратах и пищевых продуктах. **Актуальность исследований** связана с необходимостью экспресс-контроля за содержанием йода и его форм в аналитических объектах и разработкой новых методов их определения. В диссертации предложен способ повышения чувствительности твердофазной йодометрии путем концентрирования аналита твердофазной экстракцией с количественной оценкой содержания непосредственно на твердой фазе. Использование твердофазных методик в аналитической химии способствует соблюдению принципов зеленой аналитической химии, являющейся одним из фронтальных направлений в аналитической химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного Фонда им. Д.И. Менделеева проект 115051270021 (2015), ВИУ 8.1.33.2017, РФФИ 17-303-50011 в рамках стажировки в МГУ (руководитель – зав.каф. аналитической химии ХФ МГУ, д.х.н., профессор М.А. Проскурнин).

Для достижения поставленной цели Дмитрий Федан решил ряд исследовательских задач, последовательно сформулированных в его работе. Проведен анализ литературных данных по теме диссертации и экспериментальные исследования принципиальной возможности экстракции йода твердой полиметакрилатной матрицей. Показано, что гидрофобный молекулярный йод I_2 извлекается полиметакрилатной матрицей с образованием молекулярного комплекса и последующим формированием трийодид-иона с максимумами поглощения 295 и 365 нм. Разработаны несколько вариантов полиметакрилатной матрицы, способных к твердофазной экстракции йода, одновременно исследованы особенности окисления-восстановления йодидов и йодатов с образованием йода для его последующей экстракции. Итогом фундаментальных исследований стали практические йодометрические твердофазно-спектрофотометрические методики определения различных форм йода, пероксида водорода, нитрит-ионов, селена (IV), мышьяка (V) и аскорбиновой кислоты. Интересным аспектом работы является применение

полиметакрилатной матрицы в термолинзовой спектроскопии для повышения чувствительности методик определения йода после твердофазной экстракции.

Несмотря на классическое построение диссертационной работы, возникают вопросы по экспериментальной и содержательной частям исследования.

1. С.60 табл.10. На основании чего автор утверждает, что модель Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича обеспечивает более эффективную корреляцию, чем модель Ленгмюра для сорбции йода полиметакрилатной матрицей? Различие в коэффициентах корреляции между ур.Фрейндлиха и ур.Дубинина-Радushкевича соответствует различию между ур.Фрейндлиха и ур.Ленгмюра, кроме того, все линеаризованные формы изотермы показали линейность в интервале исследованных концентраций. Адекватность ур.Фрейндлиха требует дополнительного подтверждения, поскольку уравнение относится к сорбции на неоднородных поверхностях, откуда такая поверхность у однородной матрицы, полученной блочной полимеризацией? Единственно правильным представляется использование ур. Дубинина-Радushкевича для характеристики сорбционного процесса, что и сделано автором.
2. С.66-67. Рассмотрены два способа получения свободного йода из йодид-аниона, одностадийный и двухстадийный через йодаты. После проведения реакций в обоих случаях свободный йод экстрагируют полиметакрилатной матрицей. Почему второй способ считается более чувствительным, если они различаются только реакциями получения свободного йода и одинаковые по механизму ТФЭ? Кроме того, двухстадийная реакция получения йода предполагает увеличение случайной погрешности и снижение выхода продукта реакции, по сравнению с одностадийным вариантом.
3. С.76. На аналитический сигнал (поглощение свободного йода в ПММ) должно влиять только количество экстрагированного матрицей свободного йода, полученного после ОВ реакции, присутствие в исходном растворе избытка KI не влияет на спектрофотометрический сигнал ввиду отсутствия окраски. Однако, при обсуждении влияния исходного количества йодида калия в ОВ реакции на аналитический сигнал показано, что с увеличением количества KI величина сигнала выходит на плато, не связанное с экстракционной емкостью полиметакрилатной матрицы, а в случае с определением нитрита величина сигнала проходит через максимум, затем уменьшается. С чем связано отмеченное влияние концентрации йодида калия в растворе на поглощение экстрагированного в ПММ йода? Аналогичное влияние на с.94-95 для определения соединений мышьяка.

Однако на с.106-107 табл. 30 для спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты с KI утверждается, что его концентрация не влияет на аналитический сигнал.

4. С.81. Есть ли необходимость проецировать ось концентраций на рис.14-16, 23 в отрицательную область?
5. С.92. Подраздел 4.3.1 описывает влияние концентрации H_2O_2 на окисление суммы форм As(III) до As(V). Очевидно, что необходимое количество H_2O_2 эквивалентно содержанию суммы форм As(III) в пробе, поэтому результаты, изложенные в разделе, имеют смысл только для конкретной концентрации соединений мышьяка в образце и не могут быть обобщены для методики в целом, тоже самое относится к «оптимальной» концентрации H_2O_2 0.01 %.
6. С.97. «при контакте фаз, сама полиметакрилатная матрица оказывает ощутимое влияние на pH раствора, изменяя его в нейтральную сторону». Если полученный экспериментальный результат является достоверным и ПММ может выполнять роль pH-буфера в определенных условиях, то все закономерности исследования влияния pH в диапазоне 5-6 не имеют смысла без учета этого эффекта. Как учтен эффект буфера ПММ в этом и предыдущих исследованиях влияния pH на экстракцию йода?

Диссертационная работа изложена на 133 страницах, содержит 28 рисунков и 35 таблиц. Структура работы: состоит из литературного обзора, главы с описанием экспериментальных методик, собственные исследования автора содержатся в 3 и 4 главах, диссертация завершается выводами, списком информационных источников из 119 наименований.

Работа оставляет положительное впечатление, несмотря на некоторые недочеты в оформлении работы и представлении графических результатов исследования.

1. Нет единообразия в обозначении катионов, например, встречаются «церий», «церий (IV)», «Ce(IV)», аналогично обозначены все упомянутые в работе катионы и некоторые анионы.
2. С.17. В описании [15] неверно переведено описание мини-колонок, в статье описана мини-колонок со смесью 30 % твердого йода и силикагеля, но не колонка с твердым йодом.
3. С.21. Таблица 3 описывает материалы для сорбционного концентрирования, а не для твердофазной экстракции.

4. С.38 табл.4. Необходимо указать производителя веществ и препаратов, а также место отбора пробы для почвы и воды.
5. С.48. Отсутствует ссылка на ГОСТ 4159-79.
6. С.53. Необходимо указать концентрацию стандарт-титра.
7. С.54 рис.1. Отсутствуют номера спектров на рисунке.
8. С.57 рис.3. Интерпретация зависимости затруднена, поскольку график при рН 1,2 представляет линейную регрессионную зависимость, которая заведомо более линейная, чем зависимость при рН 5.5 с экспериментальными точками на графике. Почему не приведены коэффициенты корреляции?
9. С.63 рис.6. На внутреннем рисунке отсутствуют обозначения осей.
10. С.70. Обсуждены данные по мешающему влиянию катионов и анионов на определение йодида и йодата. Сами данные не приведены (пропущена таблица?).

Автореферат полностью отражает содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы, а публикации автора достаточно полно это представляют.

В целом, по представленной работе можно сделать следующее **заключение**.

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, полученные в ходе исследования результаты вносят вклад в развитие теории химических и физико-химических методов анализа, научное обоснование, разработка методов и приёмов исследования и представляют практический интерес для аналитического контроля промышленных производств, что подтверждается публикациями в журналах, цитируемых международными базами Scopus, Web of Science, в том числе относящимся к Q1, и апробацией полученных результатов на научных конференциях по аналитической химии.

Научные положения, выносимые на защиту, построены на корректном анализе экспериментальных результатов, а потому **являются научно обоснованными**.

Экспериментальные данные получены с использованием современного аналитического оборудования. Выявленные закономерности подтверждены экспериментальными результатами и интерпретированы с учетом анализа литературных данных. Полученные автором экспериментальные результаты согласуются с основными теоретическими положениями, между собой и сопоставимы с данными других исследователей, где сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности «аналитическая химия», поскольку выполнена в следующих областях исследования: методы химического анализа; анализ органических веществ и материалов; анализ лекарственных препаратов.

Кроме того, в ходе выполнения работы решались основные задачи аналитической химии:

- 1) Разработка оптимальных параметров новых технологий, методик и методов химического анализа;
- 2) Разработка методов разделения веществ и методов концентрирования микропримесей.

Считаю, что диссертационная работа «Аналитическое применение твердофазной экстракции йода полиметакрилатной матрицей» отвечает требованиям п.п. 8-10 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 93/од от 06.12.2018) и является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и содержащей значимые научные и практические результаты, а её автор Федан Дмитрий заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.08

профессор отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет»,

доктор химических наук по специальности
02.00.02 - аналитическая химия, доцент

Подпись Гавриленко М.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ТПУ

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: 8 (3822) 936-444

Эл. адрес: dce@mail.ru

Должность: профессор ОХИ ИШПР

Ф.И.О.: Гавриленко Михаил Алексеевич


24.11.2020
М.А. Гавриленко


Ананьева О.А.