

«УТВЕРЖДАЮ»:

ректор ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет
инженерных технологий»
д.т.н., профессор

Чертов Е.Д.

ноября 2016 г.



О Т З Ы В

ведущей организации ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» на диссертацию Апяри Владимира Владимировича «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертационная работа Апяри В.В. посвящена развитию современных методов и средств анализа, которые имеют большой спрос при проведении рутинных, быстрых анализов в режиме «на месте», как на производстве, так и в быту – твердотельных хромогенных тест-систем. Предложены новые варианты гетерогенных аналитических систем, сочетающие концентрирование органических соединений на сорбентах различной природы, таких как пенополиуретан, сверхсшитый полистирол, магнитный сверхсшитый полистирол, гидрофобизированный кремнезем, оксид алюминия, с последующим определением методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, направленные на решение конкретных задач. Разработка удобных, простых средств для определения особенно органических соединений в растворах и водах различного происхождения и состава без пробоподготовки, является *актуальной и практически значимой задачей*.

Диссертация изложена лаконично, на 340 стр. машинописного текста без библиографии, включает большой объем экспериментальных исследований, которые интерпретированы в 122 рис., 93 таблицах. Работа построена не традиционно, не выделен в отдельную главу обзор литературы, который размещен в главах, в соответствие с рассматриваемыми в них

вопросами. Следует признать такое расположение обзора существующих решений удачным и оправданным. Библиографический список содержит 549 источников, в том числе собственных публикаций. Такой объем проработанной литературы впечатляет, подтверждает глубокое погружение в материал и всестороннее обсуждение результатов, обоснованность выводов и обобщений, согласованность с известными и ранее полученными данными.

Подробное описание условий экспериментов и расчетов позволяет сделать заключение о высокой *достоверности результатов*.

Концепция решения поставленных задач и достижения цели работы верная, характеризуется *научной новизной* решений. Значительное место в работе занимает рассмотрение одного из важнейших и принципиальных вопросов тест-систем, определяющих их основные аналитические характеристики, - возможность управляемого синтеза и формирования хромагентов на носителе (в основном, на пенополиуретане, ППУ). Применение ППУ в качестве полифункционального сорбента вполне оправдано и доказано, рассмотрены возможные направления воздействия, меняющие сорбционную емкость и избирательность модифицированного сорбента по отношению к органическим соединениям и неорганическим ионом.

Результаты работы широко апробированы в рамках 36 конференций различного уровня, актуальность и практическая значимость работ подтверждается поддержкой 7 грантов, из них 6 – РФФИ.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель и задачи, необходимые для ее достижения. В первой главе описаны объекты исследования, использованные в ходе исследований реагенты, аппаратура, техника эксперимента. Результаты собственных исследований представлены в главах 2-6.

В первой результативной главе (глава 2), кроме подробного обсуждения особенностей строения и свойств, применения пенополиуретана в качестве носителя и сорбента, обсуждается взаимодействие немодифицированного ППУ с аналитами и реагентами, предполагающие реакции диазотирования, азосочетания и конденсации. Обосновано обсуждение и изучение промышленного производства образцов диазотированного ППУ и всесторонне рассмотрены и оптимизированы условия проведения модифицирующих ППУ реакций. Как результат – разработанная методика высокочувствительного определения нитрит-ионов с оценкой мешающего влияния большого набора сопутствующих ионов. Продемонстрированы отдельные решения для пищевого анализа (например, определение ванилина в образцах сахара и ванилина кристаллического), хотя в этом случае

примеры носят только демонстрационный характер, нет сравнения результатов определения со стандартными или иными, разработанными для этого вида продуктов и задачи.

Следующая 3 глава логически продолжает идею о широком применении уже диазотированного ППУ для определения органических соединений различных классов и неорганических ионов по реакции азосочетания. Изучены всесторонне все условия и мешающее влияние матрицы анализируемых объектов на аналитические характеристики новых тест-систем.

Направлению по применению наночастиц золота и серебра в тестовых системах автора посвящена 4 глава. Набор аналитов расширен до органических соединений-восстановителей, природных антиоксидантов (представители флавоноидов - кверцетин, рутин, дигидрокверцетин, морин и хризин), частиц-окислителей, тиосоединений (что особенно нестандартно). По идентичной методологии, что и в предыдущих частях работы, большое внимание уделяется подбору оптимальных условий синтеза и взаимодействия с аналитами наночастиц (влияние времени контакта фаз, состава раствора, кислотности, содержания соединения-прекурсора в фазе ППУ и концентрации аскорбиновой кислоты на выход наночастиц).

Отмечу всестороннее изучение получаемых наночастиц современными методами исследования, установление их свойств и механизмов взаимодействия. Способы определения цистеамина, цистеина, ацетилцистеина, неомицина, сульфат- и пирофосфат- ионов с применением наночастиц золота в растворе и на ППУ апробированы при анализе фармацевтических препаратов, биологических объектов, биологически активных добавок, объектов пищевой промышленности и вод разного типа. Ценная для практического применения информация собрана в табл. 4.11-4.15.

Полученные решения расширяют аналитическое применение новых тест-систем на основе ППУ и комбинирования их с оригинальными и доступными методами детектирования (глава 5). В качестве перспективных сорбентов для решения проблемы определения анионных синтетических пищевых красителей предложены оксид алюминия и гидрофобизированный силикагель.

Применение бытовых цветорегистрирующих устройств в качестве детекторов аналитических превращений обсуждаются автором в заключительной 6 главе. Вся работа соискателя направлена на получение аналитических систем, доступных широким слоям населения, лабораториям самого разного уровня, службам контроля в режиме «на месте». Это актуально и согласуется с одним из направлений развития аналитических

средств измерений. Доступные детектирующие устройства - сканер, цифровой фотоаппарат и мини-спектрофотометр – калибратор мониторов. Не только предложены технические решения для осуществления детектирования этими устройствами, но и проведено сравнение аналитических характеристик при определении различных соединений с использованием спектрометра диффузного, офисного сканера и цифрового фотоаппарата. Важным, с точки зрения расширения доступности новых методик анализа, является то, что доказана альтернатива мини-спектрофотометра – калибратора мониторов спектрометру диффузного отражения.

По материалам диссертации опубликовано 104 работы, из них 1 монография, 2 главы в коллективных монографиях, 32 статьи, включая 4 обзора, 1 патент, 68 тезисов докладов.

Объем экспериментальных данных, полученных в этом исследовании, значителен. Полученные результаты имеют практическую значимость, могут быть использованы в ВУЗах и научных учреждениях, работающих в области спектрофотометрических, твердофазно-спектроскопических и тест-методов анализа – Московском, Санкт-Петербургском, Владимирском, Воронежском, Казанском, Краснодарском, Самарском, Саратовском и др. госуниверситетах, Воронежском государственном университете инженерных технологий, Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте химии растворов РАН и др. Они представляют интерес для специалистов, работающих в области анализа объектов окружающей среды, работников заводских, клинических, пищевых, экологических и исследовательских лабораторий, а также других учебных, научных и производственных учреждений.

К работе имеется ряд пожеланий, замечаний и вопросов:

1. *Несколько объединенных замечаний, касаются представления результатов: рис. 2.2 стр. 43 – график не явно отражает особенности изменения интенсивности отражения от концентрации привитых diazonиевых групп. Было бы более наглядно представить эти спектры в дифференциальном виде. Малоинформативен график на рис. 2.4. Выводы (табл. 2.5) не очевидны из рис. 2.12 для 1, 2, 3, 5 спектров. Рис. 2.23 б-д, важнее зависимость F от c., рисунок мало обсужден. Рис. 3-1 -3.7 можно разместить в приложении, поскольку аккумулялирование результатов проведено далее в таблице 3.1 и они обсуждены мало. Рис. 3.25 – лучше представить уравнения прямых, чем графики с прямыми. Нет достоверных интервалов на графиках. На рис. 4.26 не явны различия на тест-шкале для определения железа (III) и дихромат-ионов для концентраций 0,3 и 0,6; 0,2 и 0,4 соответственно.*

Зачем представлены реакции на другие концентрации и возможно ли детектирование этих ионов в диапазоне между 0-0,3 и 0,1 соответственно?

2. Общее замечание по оформлению всего текста диссертации: подглавы и пункты заканчиваются рисунками и таблицами.

Избыточное количество рисунков и схем из литературных источников в 4 главе (допустимо для монографии, но смотрится заполнением места в докторской диссертации). В докторской диссертации не стоит уделять много внимания очевидной и широко известной информации, неоднократно обсуждаемой и применяемой ранее, например, системы RGB и его графического представления (рис. 6.1).

3. Насколько сильно и одинаково изменяются эксплуатационные свойства диазотированного ППУ после хранения для указанной партии (табл. 2.3), например, для образцов с числами привитых групп 80 и 66 мкмоль/г, ведь как установлено самим автором, активность модифицированных образцов изменяется существенно?

4. Недостаточно продемонстрировано практическое применение тест-средств на нитрит-ионы следовало бы увеличить число либо мешающих компонентов либо реальных проб воды (всего 3 образца природной воды), когда как для пищевого анализа и питьевой воды это определение несравненно важнее. Почему нет арбитражных методов анализа реальных объектов?

5. Не обсуждается вопрос о создании обратимых систем с кратностью применения более 1. Хотелось бы узнать о возможностях разработки таких решений?

6. Чем объясняется малое влияние поливинилпирролидона на светопоглощение растворов НЧ серебра?

7. Время срабатывания многих тест-систем более 30 мин, что ограничивает их применение для анализа «на месте». Каково тогда назначение таких тест-систем и где, на Ваш взгляд, они могут быть применены, несмотря на длительность срабатывания?

Указанные замечания и вопросы не меняют принципиальной общей оценки работы, в которой достигнуто и обосновано интересное и практически важное аналитическое решение.

Полный анализ диссертационной работы, автореферата соискателя, сопоставление их достоинств и недостатков, полученных новых знаний, практических рекомендаций, степени новизны позволяют сделать следующие выводы:

1. Обсуждение результатов и выводы согласуется с поставленными задачами и целью.

2. Содержание автореферата соответствует и отражает содержание диссертационной работы.
3. Материалы опубликованы в открытой печати в необходимом объеме.
4. Выводы, сформулированные в работе, логичны и следуют из представленных данных.
5. Диссертация Апяри В.В. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на современном уровне с привлечением современных методов, формирует новое направление исследований.
6. Содержание диссертации соответствует квалификационным требованиям паспорта работ по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Диссертационная работа «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представляет завершённую научно-исследовательскую работу, которая соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года; она является научно-квалификационной работой, которая по совокупности всех решений вносит большой вклад в создание твердотельных тест-средств контроля пищевых систем, фармпрепаратов, расширение тест-средств анализа природных и питьевых вод.

Автор диссертационной работы Апяри Владимир Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук, профессором, заведующей кафедрой физической и аналитической химии ВГУИТ Кучменко Татьяной Анатольевной.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры физической и аналитической химии Воронежского государственного университета инженерных технологий 9 ноября 2016 г. (протокол № 3).

Доктор химических наук, профессор,
заведующая кафедрой
физической и аналитической химии ВГУИТ

Татьяна Анатольевна Кучменко

394036, Воронеж, пр. Революции, 19, ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет инженерных технологий», кафедра
физической и аналитической химии

тел.: +7473-2550762. E-mail: tak1907@mail.ru.

Подпись Татьяны Анатольевны Кучменко заверяю:

Начальник УК



Ойцева О.Ю.

10 ноября 2016 г.

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
образования**

**«ВОРОНЕЖСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»**

394036, г. Воронеж,
пр. Революции, 19

Тел. (8-473) 255-42-67, 255-35-21

Факс (8-473) 255-42-67

Эл. почта: post@vsuet.ru

Председателю
диссертационного совета
Д 501.001.88

на базе ФГБОУ ВО
«Московский государственный
университет имени
М.В.Ломоносова»,
академику РАН Золотову Ю.А.

№ 68-0001-1193 от «__» _____ 2016 г.

Глубокоуважаемый Юрий Александрович!

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий" согласно выступить в качестве ведущей организации по защите докторской диссертации Апяри Владимира Владимировича «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
"Воронежский государственный
университет инженерных технологий"
доктор технических наук, профессор,



Чертов Е.Д.

Сведения о ведущей организации

по диссертации Апяри Владимира Владимировича на тему «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий"
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО "ВГУИТ"
Ведомственная принадлежность	Министерство образования и науки Российской Федерации
Место нахождения	г. Воронеж, пр-т Революции, 19
Почтовый индекс, адрес организации	394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19
Телефон	+7 (473)255-42-67
Адрес электронной почты	post@vsuet.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.vsuet.ru
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
<p>1. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Ермак С.С., Коренман Я.И., Шаталов Г.В. Новые полимеры на основе п-виниламидов для концентрирования нитрофенолов из водных сред. // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 855–859.</p> <p>2. Суханов П.Т., Чурилина Е.В., Губин А.С., Шаталов Г.В., Кузнецова И.С., Чистякова А.А., Машкина А.А. Сорбция фенола и крезолов из водных растворов сетчатыми полимерами на основе п-винилпирролидона. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 712–718.</p> <p>3. Суханов П.Т., Калинин С.П., Харитонов Л.А., Ивахненко О.Е. Твердофазная экстракция гидроксиароматических соединений из водных сред. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2012. № 2. С. 128–131.</p> <p>4. Чурилина Е.В., Кушнир А.А., Суханов П.Т., Мастюкова Т.В., Шаталов Г.В., Зарытовских О.А. Термодинамика сорбции нитрофенолов из водных сред полимером на основе п-винилпирролидона. // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. № 11. С. 1835–1839.</p>	

5. *Silina Y.E., Kuchmenko T.A., Volmer D.A.* Sorption of hydrophilic dyes on anodic aluminium oxide films and application to ph sensing. // *Analyst*. 2015. V. 140. P. 771–778.

6. *Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Гражулене С.С., Заглядова С.В., Шкинев В.М.* Микроструктурные исследования сорбционных слоев масс-чувствительных сенсоров для детектирования азотсодержащих соединений. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2014. № 4. С. 9.

7. *Силина Ю.Е., Спиридонов Б.А., Битюцких М.Ю., Кучменко Т.А.* Сорбционное извлечение Cu (II) и Co (II) модифицированным композитом на основе нанопористого оксида алюминия. // *Вестн. Воронежского гос. ун-та*. 2013. № 3. С. 138–142.

8. *Кучменко Т.А., Мишина А.А.* Особенности сорбции паров аминов на тонких пленках кислотно-основных индикаторов. // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66. № 8. С. 816–823.

9. *Шогенов Ю.Х., Кучменко Т.А., Гражулене С.С., Редькин А.Н.* Микровзвешивание паров летучих органических веществ на углеродных нанотрубках в статических условиях. // *Журнал аналитической химии*. 2012. Т. 67. № 1. С. 24.

10. *Кучменко Т.А., Умарханов Р.У.* Особенности микровзвешивания следовых содержаний алкиламинов на полимерных и твердотельных тонких пленках. // *Журнал аналитической химии*. 2013. Т. 68. № 4. С. 397.

11. *Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Хоперская М.А., Стрельникова Ю.И., Коблякова О.С.* Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газов. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 4. С. 399–405.

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
"Воронежский государственный
университет инженерных технологий"
доктор технических наук, профессор



Чертов Е.Д.