

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Лебедевой Елены Леонидовны**  
**«Электрофоретическое разделение и определение ионов металлов в  
виде комплексов с органическими реагентами»**, представленной на  
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.02 – Аналитическая химия

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является современным, высокоэффективным и экспрессным аналитическим методом, который находит широкое применение для определения ионного состава сложных смесей при анализе объектов окружающей среды и промышленной продукции. Он дополняет метод ионной хроматографии, уступая ему в воспроизводимости и точности, но характеризуется большей эффективностью разделения, невысокой стоимостью расходных материалов и большей толерантностью к матрице образца при анализе сложных объектов. Однако для анализа таких объектов требуется предварительная работа по подбору условий разделения и определения ионов. В связи с этим диссертационная работа Лебедевой Е.Л., посвященная разделению и определению ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами методом капиллярного электрофореза безусловно является актуальной.

В диссертационной работе изучено поведение комплексов катионов щелочноземельных и переходных металлов с ЭДТА при электрофоретическом разделении в различных условиях. Исследовано влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на селективность разделения комплексов металлов с ЭДТА. Предложена математическая модель, описывающая поведение комплексов в капилляре в процессе электрофореза. Разработаны методики для определения ряда ионов металлов в водах, напитках, почвах, промышленных отходах, удобрениях и др.

Диссертантом выполнена большая по объему работа, которая отличается тщательностью и обстоятельным анализом полученных результатов, аккуратностью и грамотностью изложения. Несомненным ее достоинством является и широкий круг изучаемых объектов. Результаты диссертационной работы Лебедевой Е.Л. представлены в научных журналах и апробированы на Российских и международных конференциях.

По содержанию автореферата диссертации имеются следующие замечания:

1. На странице 6, абзац 4, автореферата написано, что «идентификацию компонентов проводили по совпадению времен миграции ионов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе либо с использованием метода добавок». Остается неясным, почему автором не проведена идентификация и по сравнению значений электрофоретических подвижностей ионов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе.
2. Не совсем понятно добавляли ли комплексообразователь в фоновый электролит. Например, на рис. 2 в составе фонового электролита не указана ЭДТА. Почему

Вх. № 05 - 19/1 - 506  
от 18.12.14 г.



тогда не исследовано разделение металлов с добавлением ЭДТА в фоновый электролит? Добавление комплексообразователя только в пробу имеет тот недостаток, что в случае проб со сложной матрицей, в которой имеются другие комплексообразователи (например, те же танины в чае), образование комплекса с ЭДТА может не успеть произойти за то время, пока ион металла не отделился от лиганда.

В отсутствии комплексообразователя в фоновом электролите при вводе комплекса металла в виде пробы возможны три ситуации:

- замена лигандов исходного комплекса на ионы фонового электролита или молекулы воды происходит медленно и пик исходного комплекса доходит до детектора в неизменном виде, на электрофореграмме наблюдается пик исходного комплекса неискаженной формы;

- замена лигандов исходного комплекса на ионы фонового электролита или молекулы воды происходит настолько быстро, что до детектора доходит аквакомплекс металла или комплекс металла с ионами фонового электролита; на электрофореграмме наблюдается пик неискаженной формы;

- введенный комплекс не полностью разлагается за время движения от входного конца капилляра до детектора, пик имеет искаженную форму с сильно затянутым фронтом или хвостом, в зависимости от того, какими электрофоретическими подвижностями обладают лиганд, ион металла и комплекс (S.N. Krylov, *Electrophoresis* 2007, 28, 69–88; S.N. Krylov, M. Berezovski, *Analyst*, 2003, 128, 571–575).

Комплексообразователь можно использовать для аналитических целей, добавляя его только в пробу без добавления в фоновый электролит, только в первом случае. Если комплексы металлов с ЭДТА относятся именно к этому случаю, почему в автореферате не приведены экспериментальные доказательства, например, электрофореграммы, получаемые при вводе пробы металлов без добавки ЭДТА?

3. Непонятно, почему был выбран фосфатный фоновый электролит: рК фосфорной кислоты по первой и второй ступени 2.15 и 7.21 соответственно, т.е. буферная емкость фосфатного буфера при рН 4.5 очень маленькая. Более целесообразным при рН 4.5 было бы использование ацетатного буфера, т.к. рК уксусной кислоты 4.76 и, кроме того, ацетатные комплексы металлов, как правило, малоустойчивы.
4. Из текста автореферата неясно, каким образом в математической модели (стр. 14-15) учитываются ограничения в скоростях достижения диффузионного и химического равновесия. Согласно теории теоретических тарелок (ТТ), применимой и для капиллярного электрофореза, равновесие достигается в пределах одной теоретической тарелки. Для КЭ типичное число теоретических тарелок  $10^4$ - $10^5$  ТТ на метр. Высота, эквивалентная ТТ, составляет около  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  м, в то время как длина зоны пробы обычно составляет порядка  $10^{-3}$  м, что больше в 10-100 раз. Таким образом, в пределах зоны пробы не может быть



достигнуто ни диффузионное, ни химическое равновесие, нужно разбивать зону пробы на слои и рассчитывать отдельно равновесие в каждом слое.

5. Разнородные обозначения металла в тексте автореферата как «Me» и «M». Согласно общепринятой в литературе номенклатуре символом «Me» обозначается метильная группа  $-CH_3$ .

Указанные замечания не имеют принципиального значения и не снижают достоинств диссертационной работы.

По актуальности, новизне и практической значимости работа Лебедевой Е.Л. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Лебедева Е.Л., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

10.12.2014

Научный сотрудник лаборатории  
молекулярной спектроскопии и анализа  
Института химии и химической  
технологии СО РАН, к.х.н.

Виктория Викторовна  
Сурсякова

Главный научный сотрудник лаборатории  
молекулярной спектроскопии и анализа  
Института химии и химической  
технологии СО РАН, д.х.н.

Галина Вениаминовна  
Бурмакина

660036 Россия, г. Красноярск, Академгородок, д.50, стр. 24, ИХХТ СО РАН, лаборатория молекулярной спектроскопии и анализа (№ 2-6)

viktoria\_vs@list.ru, bgv@akadem.ru

т. (391) 290-72-61

Подписи В.В. Сурсяковой и Г.В. Бурмакиной заверяю:

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН, к.х.н.



Е.А. Шор