

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора Федерального  
государственного бюджетного учреждения  
науки Института технической химии  
Уральского отделения  
Российской академии наук,  
доктор технических наук, профессор



*[Signature]* В.Н. Стрельников

« *ноябрь* » 2014 г.

### О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу Лебедевой Елены Леонидовны «Электрофоретическое разделение и определение ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

**Актуальность и основное направление исследований.** Увеличение поступления ионов металлов в окружающую среду в ходе хозяйственной деятельности человека приводит к тому, что эти элементы перераспределяются в экосистемах, аккумулируются в пищевых цепях и проявляют себя как экотоксиканты. Их определение в объектах окружающей среды, продуктах питания, промышленных отходах является актуальной задачей аналитической химии.

Метод капиллярного электрофореза (КЭ), включая капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) и мицеллярную электрокинетическую хроматографию, относится к относительно новым методам аналитической химии (развивается с начала 80-х гг. 20 века), получает всё большее распространение в аналитической практике вследствие своей высокой эффективности и экспрессности. Основным способом повышения чувствительности и селективности КЭ по отношению к ионам металлов является использование реакций комплексообразования с органическими комплексообразующими реагентами. Опубликованные в литературе методики зачастую не прошли апробации на реальных объектах, в них часто отсутствуют сведения о возможном влиянии третьих компонентов, не полностью приводятся метрологические характеристики метода. Комплексообразующие реагенты, обладающие необходимыми свойствами, часто оказываются труднодоступными или требуют особых условий подготовки проб и проведения анализа. Все эти факторы затрудняют внедрение полученных результатов в аналитическую практику.

На основе систематического исследования электрофоретического поведения этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и её комплексов с катионами Mg,

Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cd, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), Ag, Hg(II), Pb, Bi(III) Лебедевой Е.Л. оптимизированы условия их разделения. Исследовано влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на селективность разделения комплексонатов. Наряду с фундаментальными результатами, позволяющими моделировать поведение комплекса в капилляре в процессе электрофоретического анализа и предсказывать возможность его количественного определения, приводится информация по конкретному определению некоторых ионов переходных металлов в объектах различной природы методом КЗЭ.

Дополнительным, косвенным подтверждением актуальности исследования может служить факт финансирования работы в рамках ФЦП Министерства образования и науки «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.), Уральского научно-образовательного центра (стипендий для молодых учёных УрГУ и УГТУ-УПИ за успехи в фундаментальных исследованиях по созданию, изучению и применению новых перспективных материалов), стипендии губернатора Свердловской области для аспирантов, а также при финансовой поддержке молодых учёных УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

**Содержание работы.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 220 библиографических ссылок. Работа изложена на 167 страницах, содержит 48 рисунков, 22 таблицы, 1 приложение.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены научная и практическая значимости, изложены защищаемые положения, отмечен личный вклад соискателя.

В первой главе представлен обзор литературных данных, касающихся принципов разделения ионов методом КЗЭ. Систематизированы сведения о применении метода КЗЭ со спектрофотометрическим детектированием для определения ионов металлов в различных матрицах. Рассмотрены факторы, определяющие электрофоретическую подвижность комплексов ионов металлов с органическими реагентами.

Во второй главе приведены данные об используемых реагентах и аппаратуре, описаны способы приготовления растворов, методики выполнения экспериментальных исследований и обработки результатов.

Третья глава посвящена изучению электрофоретического поведения комплексонатов металлов. Изучено влияние природы и состава фонового электролита при различных значениях pH, добавки ЧАО для обращения электроосмотического потока, способа образования комплексов с ЭДТА. Результаты исследования позволили определить значения электрофоретической подвижности широкого круга комплексонатов металлов и установить связь между подвижностью и фундаментальными характеристиками ионов, такими, как потенциал ионизации, ионный радиус, константа устойчивости комплекса. Выявлена возможность селективного определения ионов меди(II), а также железа(III) и висмута(III).

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния дополнительных комплексообразующих реagens на селективность разделения комплексонатов металлов. Наилучшие результаты были получены при использовании трипептида – диглицилглицина. Определенные параметры электрофоретического разделения позволили предложить способ определения ионов меди(II), свинца(II), железа(III), висмута(III).

В пятой главе рассмотрено влияние устойчивости комплекса на его электрофоретическое поведение. Предложена математическая модель связывающая прочность комплексов с параметрами электрофоретического определения. Полученная модель позволила объяснить поведение ионов металлов в капилляре в присутствии ЭДТА или фенантролина. Близкие значения рассчитанных и экспериментальных значений времени миграции комплексов подтверждают адекватность предложенной модели.

Шестая глава посвящена апробации предложенных методик на различных объектах. Приведены методики определения Cu(II), Pb(II), Fe(III), Bi(III), Co(II), Ni в природных и питьевых водах, напитках, почвах, удобрениях, витаминных препаратах. Методика определения меди(II) в витаминно-минеральных комплексах прошла аттестацию. К преимуществам разработанной методики можно отнести использование относительно дешевого оборудования, небольшое время анализа, отсутствие предварительного концентрирования и разделения компонентов пробы.

#### **Научная новизна работы.**

На основе систематического исследования электрофоретического поведения этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и её комплексов с катионами Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cd, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), Ag, Hg(II), Pb, Bi(III) рассчитаны их электрофоретические подвижности. Установлено, что для комплексонатов металлов величина электрофоретической подвижности определяется соотношением потенциала ионизации и радиуса иона  $Me^{2+}$ , термодинамической устойчивостью комплекса, кислотностью, природой и концентрацией фонового электролита. Показано, что на электрофоретическое определение ионов меди(II) не влияет присутствие всех остальных изученных ионов. Установлены параметры анализа, обеспечивающие эффективное отделение комплексов Cu(II), Fe(III) и Bi(III) от комплексов других металлов.

Разработана теоретическая модель, описывающая поведение лабильных комплексов при капиллярном электрофоретическом анализе. Показана применимость этой модели для объяснения электрофоретического поведения комплексов ионов металлов с органическими реагентами различной природы. Установлена зависимость между устойчивостью комплекса и возможностью его количественного определения методом капиллярного зонного электрофореза.

Впервые показана и обоснована возможность использования трипептида глицина в качестве комплекс-селектора при электрофоретическом разделении комплексонатов металлов.

Установлены условия отдельного электрофоретического определения ионов Cu(II), Fe(III), Pb(II), Bi(III), на основании чего разработаны методики определения данных ионов в реальных объектах.

**Обоснованность научных положений и выводов.** Автором рассмотрены и проанализированы известные достижения и теоретические положения других авторов по исследуемой проблеме. Исследования проведены на высоком научном уровне, с применением современных инструментальных методов и методик, использованием современного оборудования, прошедшего поверку или калибровку. Величины подвижностей комплексных ионов, полученные в данной работе, хорошо согласуются с литературными данными. Правильность результатов определения содержания ионов металлов в пробах подтверждена методом стандартных добавок, а также независимыми методами анализа. ФГУП «УНИИМ» выдано свидетельство об аттестации методики измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза. Получен патент на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза».

#### **Практическое значение работы.**

Выявленные факторы, влияющие на величину электрофоретической подвижности комплексов ионов металлов с органическими хелатообразующими реагентами, и оптимальные условия разделения комплексов, могут послужить теоретической основой для разработки методик определения ионов металлов в реальных объектах.

Разработана методика селективного определения ионов меди(II) в растворах в виде этилендиаминтетраацетатного комплекса. Показана возможность применения данной методики для анализа природных и питьевых вод, напитков, почв и удобрений без предварительного концентрирования или отделения мешающих компонентов. Проведена метрологическая аттестация методики измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза.

Предложены условия для одновременного определения ионов меди(II), свинца, железа(III) и висмута(III) в виде комплексов с ЭДТА с использованием диглицилглицина в качестве комплекс-селектора. Показана возможность определения ионов указанных металлов в водах, напитках, промышленных отходах и сложнооксидных материалах.

Разработана методика определения ионов никеля и кобальта(II) в виде комплексов с 1,10-фенантролином в водах и удобрениях.

Изложенные в работе Лебедевой Е.Л. результаты могут найти применение в различных научных центрах, развивающих метод капиллярного электрофореза и разрабатывающих методики определения ионов металлов, а также организаций, работа которых связана с определением микроколичеств ионов металлов в различных объектах, например, Институт технической химии УрО РАН, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 13 работах, в том числе 3-х статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 1 патенте на изобретение и 9 тезисах докладов Всероссийских конференций.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

#### **Замечания по диссертационной работе Лебедевой Е.Л.**

1. Детектирование комплексов металлов после электрофоретического разделения проводилось в основном при 195 и 260 нм. Однако некоторые комплексы, например, железа(III) имеют собственную окраску в видимой области спектра. Проводилась ли оптимизация по длине волны УФ-детектора с целью повышения чувствительности и селективности определения конкретных ионов металлов?
2. В работах других авторов есть сведения по использованию ЭДТА и фенантролина в анализе тяжелых металлов методом капиллярного зонного электрофореза с использованием других фоновых электролитов. Насколько различаются метрологические характеристики разработанных методов с литературными?
3. В работе представлен большой массив данных по влиянию некоторых фундаментальных характеристик ионов металлов, таких, как величина ионного радиуса, значения потенциалов ионизации, а также констант устойчивости на электрофоретическую подвижность комплексов с ЭДТА. Однако корреляционный анализ полученных результатов не представлен. Может быть, имело бы смысл попытаться подобрать уравнение регрессии, включающее в себя все эти параметры?
4. Для смены направления электроосмотического потока при анализе ионов металлов при отрицательной полярности в электролит вводился цетилтриметиламмоний гидроксид. Результаты, представленные в главах 3 и 4, получены при его концентрации  $10^{-4}$  моль/л, а в методиках (глава 6) концентрация снижена в 2 раза. В связи с этим, возникает вопрос, как концентрация и природа четвертичного аммониевого основания влияет на метрологические характеристики методик?

#### **Заключение**

Диссертационная работа Лебедевой Е.Л. отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития метода капиллярного электрофореза.

Материалы диссертационной работы Лебедевой Е.Л. соответствуют специальности 02.00.02 – аналитическая химия, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Диссертационная работа Лебедевой Е.Л. обсуждена на заседании ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (протокол № 5 от 24 ноября 2014 г.), по результатам обсуждения работы дан положительный отзыв. Отзыв составлен Лесновым Андреем Евгеньевичем, доктором химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории органических комплексобразующих реагентов.

Старший научный сотрудник  
лаборатории органических комплексобразующих реагентов  
Института технической химии Уральского отделения РАН

д.х.н.



А.Е. Леснов

614013. г. Пермь, ул. Королева, д. 3.

тел.: (342)2378246

e.-mail: lesnov\_ae@mail.ru