

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Лебедевой Елены Леонидовны на тему:

### «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

Определение содержания тяжёлых металлов в объектах окружающей среды, промышленных отходах, продуктах питания и биологических объектах является актуальной задачей аналитической химии. При ее решении все активнее востребуется метод капиллярного электрофореза (КЭ) вследствие высокой эффективности и экспрессности. Однако при этом возникают и определённые проблемы: электрофоретические подвижности многих гидратированных катионов металлов близки, а концентрационная чувствительность УФ-детектирования в методе КЭ часто недостаточна для их определения.

Повышению чувствительности и селективности определения способствует использование реакций комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами.

Несмотря на предлагаемые в литературе электрофоретические методики определения ионов тяжёлых металлов, лишь незначительное их количество применено для анализа реальных объектов. В большинстве публикаций отсутствуют метрологические характеристики разработанных методик и сведения о влиянии сопутствующих компонентов, входящих в состав пробы, что затрудняет внедрение полученных результатов в аналитическую практику. Именно такие **актуальные** задачи ставятся и успешно решаются в диссертационной работе Лебедевой Е.Л.

Литературный обзор, предшествующий изложению собственных экспериментальных данных, посвящен рассмотрению основ метода капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), определению ионов металлов методом КЗЭ с фотометрическим детектированием и участием различных комплексообразователей; влиянию дополнительных комплексообразующих реагентов на разделение комплексов Me-ЭДТА и факторов, определяющих электрофоретическую подвижность этих комплексов.

Критический анализ литературных данных позволил автору диссертационного

исследования выработать стратегию постановки собственных экспериментов.

Лебедевой Е.Л. выполнен очень большой объем предварительных электрофоретических экспериментов по оптимизации условий комплексообразования этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с катионами тяжелых металлов, выявлению природы металла на электрофоретическое поведение комплекса и возможность его количественного определения.

Установлено, что для комплексов Me-ЭДТА величина электрофоретической подвижности определяется соотношением потенциала ионизации и радиуса иона  $Me^{2+}$ , термодинамической устойчивостью комплекса, кислотностью, природой и концентрацией фонового электролита.

Реакция комплексообразования проводилась в различных режимах. Обнаружено, что для количественного определения ионов меди(II) в растворах предпочтительно использование варианта предварительного комплексообразования, который обеспечивает более низкий предел определения по сравнению с введением комплексообразователя в рабочий буфер.

Установлено, что комплекс Cu(II)-ЭДТА обладает наибольшей собственной электрофоретической подвижностью, что обеспечивает его селективное определение на фоне остальных комплексов.

Показана возможность селективного определения ионов Fe(III) и Bi(III) при предварительном комплексообразовании с ЭДТА и проведении анализа в фосфатном буферном растворе (рН 4.5) с отрицательной полярностью источника и спектрофотометрическим детектированием при длине волны 260 нм.

Диссертанткой также убедительно доказано, что с уменьшением кислотности буферного электролита электроосмотический поток возрастает, что позволяет определять медленно мигрирующие компоненты в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения.

В специальной серии экспериментов Лебедевой Е.Л. обнаружено влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на увеличение селективности разделения комплексов Me-ЭДТА. Впервые показана и обоснована возможность использования трипептида глицина в качестве комплекс-селектора при электрофоретическом разделении комплексов Me-ЭДТА.

Предложены условия для одновременного определения ионов меди(II), свинца(II), железа(III) и висмута(III) в форме комплексов с ЭДТА с использованием диглицилглицина.

Важным и интересным результатом данной работы является предложенная математическая модель, описывающая поведение лабильных комплексов в кварцевом

капилляре в процессе электрофоретического анализа. Все это представляет несомненную **научную новизну и теоретическую значимость.**

Особенностью данной работы является ее ярко выраженная **практическая** направленность.

Диссертанткой разработана экспрессная методика селективного определения ионов меди(II) в растворах в форме этилендиаминтетраацетатного комплекса, реализованная при анализе природных и питьевых вод, напитков, почв и удобрений без предварительного концентрирования или отделения мешающих компонентов.

Найденные условия одновременного определения ионов меди(II), свинца(II), железа(III) и висмута(III) в виде комплексов с ЭДТА с использованием диглицилглицина в качестве комплекс-селектора были востребованы при анализе водных объектов, напитков, промышленных отходов и сложнооксидных материалов.

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

По результатам проведённых исследований получен патент на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза».

**Достоверность** результатов подтверждается использованием современных методов исследования и современного оборудования, прошедшего поверку или калибровку. Полученные данные характеризуются хорошей воспроизводимостью.

Правильность разработанных методик анализа оценивали, используя метод стандартных добавок, а также сравнением результатов, полученных референтными методами КЗЭ, ААС и АЭС-ИСП. Проведена метрологическая аттестация методики измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза.

Сравнение полученных данных с результатами анализа методом ААС по критерию Фишера свидетельствует, что дисперсии обеих выборок однородны, а результаты равноточны. Результаты, рассчитанные с использованием математической модели, хорошо согласуются с экспериментально полученными.

По диссертации возник ряд вопросов.

1. Цель работы в установлении возможности комплексообразования с ионами металлов. А разве ранее сама возможность подобного комплексообразования не была установлена?

2. На каком основании комплексы с диглицилглицином в данной работе называются комплексы типа «гость-хозяин»?

3. В работе указано, что электростэкинг (т. е. электрокинетический ввод) не обнаружил каких-либо преимуществ перед гидродинамическим вводом пробы?  
Почему?

Не наблюдалось ли концентрирование компонентов пробы на стадии ее ввода, что характерно для электростэкинга?

4. В работе утверждается: *Сравнение условных констант устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов в боратном фоновом электролите при рН 9.18 позволяет объяснить, почему на ЭФГ не удалось наблюдать пики комплексов Al, Hg(II) и Ag(I): их устойчивость недостаточно высока в условиях анализа.*

При этом приведенная в таблице константа устойчивости для Hg при рН 4,5 превышает соответствующие величины для никеля и свинца.

5. В заключении утверждается, что *...можно повысить (чувствительность), используя дополнительное внутрикапиллярное комплексообразование с органическими реагентами, молекулы которых содержат трипептидный фрагмент.*

Можно ли, используя один конкретный трипептид, обобщать на любые трипептиды?

Есть замечания стилистического характера. Встречаются неудачные выражения: .... *вспомогательные взаимодействия; хиральные изомеры* (стр.29); увеличение объёма введённой пробы повышает вероятность *получения получить пик...*(стр. 84); влияние ... проявляется во взаимодействии с комплексами Me-ЭДТА *как целым* (стр.98); ... *воспроизводимость электрофореграммы...* (обычно говорят о воспроизводимости электроосмотического потока; параметров миграции); на стр. 12 и 23 в формулах отсутствуют размерности; под рис. 5.11 отсутствует указание на тип детектирования; стр.121. Таблица 6.12. Результаты по кобальту в «Сударушке», полученные разными методами, не очень согласуются.

Тем не менее, возникшие вопросы не снизили самого благоприятного впечатления от



диссертационной работы.

По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 1 патент на изобретение и тезисы 9 докладов Всероссийских конференций. Содержание диссертации Лебедевой Е.Л. достаточно полно отражено в автореферате. Работа четко изложена и прекрасно оформлена. Полученные результаты могут быть включены в курсы аналитической химии, органического анализа, капиллярного электрофореза для бакалавров и магистров на химических факультетах университетов МГУ, СПбГУ, НГУ, в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте,

Диссертация Лебедевой Е.Л. «Электрофоретическое разделение и определение ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки с использованием современных концепций и экспериментальных методологий.

По актуальности решаемой задачи, **научной новизне** полученных результатов, практической значимости и объему выполненных исследований диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Лебедева Елена Леонидовна достойна присуждения искомой степени по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,  
Институт химии СПбГУ

Профессор кафедры органической химии  
доктор химических наук, профессор

Людмила Алексеевна Карцова

Почтовый адрес: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский проспект 26.

Телефон: 8(812)-428-40-44

Электронная почта: [kartsova@gmail.com](mailto:kartsova@gmail.com)

ПОДПИСЬ РУКИ  
ЗАВЕРЯЮ. НАЧАЛЬНИК  
ОТДЕЛА КАДРОВ  
Н. А. ГОРИНОВА

Л.А. Карцова  
28.11.14

