

О Т З Ы В

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

Ионы тяжёлых металлов являются одними из основных загрязнителей окружающей среды. Вследствие чего важным направлением в аналитической химии является определение микроколичеств ионов металлов в различных объектах. Для определения ионов металлов используются современные высокочувствительные методы анализа. Одним из таких методов является капиллярный электрофорез (КЭ). При использовании этого метода определение ионов металлов проводят в виде комплексов с хелатообразующими органическими реагентами. Изучение электрофоретического поведения комплексов металлов с различными лигандами в зависимости от условий проведения анализа и выявление факторов, влияющих на селективное определение ионов металлов в многокомпонентных матрицах, являются важными в прикладном отношении исследованиями.

В диссертационной работе Лебедевой Е.Л. для решения этой задачи получены и изучены комплексы 17 ионов металлов различной природы с такими органическими реагентами как этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и *o*-фенантролином. Диссертанткой поставлена и достигнута цель – исследование возможности определения ионов металлов в виде их комплексов с органическими реагентами методом КЭ, изучение электрофоретического поведения комплексов, исследование факторов, влияющих на селективность разделения комплексов, выбор наиболее эффективных условий проведения анализа для разработки методик селективного определения ионов металлов в различных объектах. Поэтому тема диссертационной работы Лебедевой Е.Л. несомненно является **актуальной**.

Диссертация Лебедевой Е.Л. состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 220 источников. В приложении приведен текст и свидетельство об аттестации разработанной автором аналитической методики.

В обзоре литературы автором диссертации описаны основные принципы разделения различных ионов методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), рассмотрены факторы, влияющие на селективность и эффективность разделения. На основании использования 120 литературных источников проведен детальный анализ публикаций и систематизированы сведения о применении метода КЗЭ со спектрофотометрическим детектированием для определения ионов металлов в различных объектах. Остальные литературные источники задействованы в экспериментальной части и при обсуждении полученных результатов. Анализ литературных данных показывает, что определение ионов

металлов методом КЗЭ проводят в виде комплексов с органическими реагентами. Для комплексообразования используют в основном аминополикарбоновые кислоты. Хотя эти реагенты и обладают необходимыми свойствами, но часто являются труднодоступными или требуют особых условий пробоподготовки и проведения анализа методом КЗЭ. Особое внимание автор обращает на публикации, посвящённые исследованию факторов, определяющих электрофоретическую подвижность комплексов ионов металлов с органическими реагентами (рН и природа буферного раствора, константа устойчивости комплексов и т.д.). Автором отмечено крайне малое количество публикаций, посвящённых определению ионов тяжёлых металлов методом КЗЭ в реальных объектах, таких как водные источники, напитки и т.д. Также мало сведений о возможном влиянии других компонентов, входящих в состав матрицы, на определение ионов металлов.

При постановке задачи исследования Лебедева Е.Л. отмечает, что в настоящее время метод КЗЭ всё больше применяют для определения ионов металлов в виде комплексов с органическими лигандами. ЭДТА и *o*-фенантролин являются доступными реагентами и способны образовывать комплексы с катионами различных металлов. Исследованию электрофоретического поведения комплексов ЭДТА и *o*-фенантролина с катионами 17 металлов, выявлению факторов, влияющих на селективность разделения комплексов, разработке математической модели, описывающей поведение комплексов в капилляре при электрофоретическом анализе, и посвящены последующие экспериментальные главы диссертации.

В главе 2 приведены данные об используемых реактивах, применяемой аппаратуре, описаны способы приготовления растворов и методики проведения экспериментальных исследований, представлены методики расчетов различных параметров (пределов обнаружения и определения, равновесного состава растворов, констант устойчивости комплексов). Анализ этой главы позволяет утверждать, что квалификация реактивов и используемая аппаратура отвечают современным требованиям и обеспечивают высокое качество исследований.

Глава 3. Электрофоретическое поведение ЭДТА и её комплексов с ионами металлов

В этой главе Лебедевой Е.Л. проведены и описаны исследования электрофоретического поведения комплексов ЭДТА с ионами тяжёлых металлов (Cd (II), Zn (II), Cr (III), Mn (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Cu (II), Bi (III), Fe (III)) при отрицательной и положительной полярности источника напряжения, используя как предварительное, так и внутрикапиллярное комплексообразование. При выборе оптимальной длины волны детектирования показано, что наиболее чувствительное определение комплексов всех указанных выше металлов возможно при длинах волн 190-200 нм, однако комплексы Pb (II), Cu (II), Bi (III), Fe (III) обладают избирательным светопоглощением в диапазоне длин волн

250-270 нм, что позволяет поводить их селективное детектирование в присутствии ионов других металлов.

Установлено, что при отрицательной полярности в качестве фонового электролита лучшую селективность обеспечивает использование фосфатного буферного раствора с добавлением гидроксида цетилтриметиламмония (ЦТА-ОН). Показано, что с увеличением рН фонового фосфатного электролита времена миграции комплексов изменяются немонотонно, достигая максимума при рН 4.5, но добиться полного разделения всех исследованных комплексов в выбранных условиях не удаётся. Однако при 260 нм возможно селективное определение ионов Fe (III) и Вi (III). При внутрикапиллярном комплексообразовании повышается чувствительность спектрофото-метрического детектирования за счет концентрирования, но селективность разделения комплексов Ме-ЭДТА при этом также невелика.

Исследование электрофоретического поведения ЭДТА и комплексов Ме-ЭДТА при положительной полярности источника напряжения проведено с использованием фонового электролита на основе боратного буферного раствора при рН от 8 до 11. Показана возможность количественного определения ЭДТА и её комплексов с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II), Fe (III), Pb (II), Ca (II), Mg (II), Sr (II), Ba (II) в индивидуальных растворах. Определены характеристики градуировочных графиков для определения ионов металлов в виде комплексов с ЭДТА, проведена их метрологическая оценка. Рассчитанные собственные подвижности комплексов Ме-ЭДТА хорошо согласуются с литературными данными и установлено, что подвижность комплексов Ме-ЭДТА растёт с уменьшением ионного радиуса металла и увеличивается с увеличением суммы двух первых потенциалов ионизации. Также подвижность комплексов возрастает с увеличением их термодинамической устойчивости. Подвижности некоторых комплексов Ме-ЭДТА очень близки, поэтому при совместном присутствии в пробе они проявляются на электрофореграммах (ЭФГ) в виде одного пика. Только комплекс Cu-ЭДТА обладает наибольшей подвижностью, что позволяет поводить его селективное определение на фоне остальных комплексов. Показано, что изменение рН фонового электролита не влияет на подвижность комплексов Ме-ЭДТА. Проведено сравнение электрофоретического поведения комплексов Ме-ЭДТА при различных способах комплексообразования. Введение катионных или анионных ПАВ не даёт преимуществ при разделении комплексов Ме-ЭДТА. На основании проведенных исследований автором сделан вывод, что при положительной полярности источника напряжения возможно поводить количественное определение ионов Cu (II) в растворах с использованием предварительного комплексообразования, при этом обеспечивается более низкий предел определения.

Глава 4. Влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на разделение комплексов Ме-ЭДТА

В этой главе Лебедевой Е.Л. представлены результаты исследования влияния дополнительных комплексообразующих реагентов, вводимых как в состав фонового электролита, так и при внутрикапиллярном комплексообразовании, на разделение комплексов Ме-ЭДТА. В качестве таких реагентов были испробованы винная, щавелевая, лимонная, аскорбиновая, янтарная кислоты, диметилглиоксим, *o*-фенантролин, тиоцианат калия, несколько *N*-арил-3-аминопропионовых кислоты. Исследования показали, что добавление указанных реагентов ухудшает вид ЭФГ и полного разделения пиков комплексов не достигается.

Для повышения селективности разделения в фоновый электролит был введен в качестве комплекс-селектора диглицилглицин (ГГГ), способный взаимодействовать с комплексами Ме-ЭДТА по типу «гость-хозяин». Исследования проводили при отрицательной полярности источника напряжения, использовали фосфатный фоновый электролит с добавлением ЦТА-ОН.

Для изучения влияния ГГГ на разделение комплексов Ме-ЭДТА использовали три способа комплексообразования с ГГГ. Установлено, что введение ГГГ в состав фонового электролита приводит к изменению порядка миграции некоторых ионов, а также к уменьшению относительных подвижностей комплексов, исключение составили комплексы с Cd (II), Mn (II), Zn (II). Показано, что при использовании этого способа введения ГГГ возможно селективное определение ионов Fe (III) и Bi (III) в присутствии ионов других металлов. В случае введения в капилляр последовательно зон растворов ГГГ, ионов металлов и ЭДТА образующиеся комплексы многих металлов мигрируют совместно и разделение комплексов недостаточно селективно. Лучшие результаты получены при проведении внутрикапиллярного взаимодействия комплексов Ме-ЭДТА с ГГГ, используя ввод отдельных зон комплексов и ГГГ. В этом случае удалось разделить комплексы Cu (II), Pb (II), Fe (III) и Bi (III), а детектирование при длине волны 260 нм позволило определять ионы этих металлов на фоне других ионов.

Глава 5. Влияние устойчивости комплекса на его электрофоретическое поведение

В этой главе Лебедевой Е.Л. проведено исследование, направленное на выявление факторов и критериев, обуславливающих возможность наблюдения на ЭФГ пиков комплексов металлов. Установлено, что основным определяющим фактором является устойчивость комплексов, количественной характеристикой которой является условная константа устойчивости. Автором предложена простая математическая модель, которая на основании равновесных концентраций всех частиц в растворе (кроме реакции комплексообразования, учитываются реакции гидролиза иона металла, протонирования лиганда, взаимодействия с компонентами фонового электролита и т.д.) позволяет рассчитать

константу устойчивости комплекса. Проведенное автором сравнение результатов расчёта и экспериментальных данных позволило сделать вывод о том, что чем выше устойчивость комплекса, тем больше вероятность наблюдения его в виде пика на ЭФГ и возможность его количественного и качественного определения, при этом площадь пика прямо пропорционально зависит от содержания иона металла в пробе. На основании предложенной модели проведено объяснение возможности селективного определения ионов Cu (II), Pb (II), Fe (III) и Bi (III) в виде комплексов с ЭДТА: эти комплексы обладают наибольшей константой устойчивости. Для подтверждения предложенной модели проведено исследование комплексов металлов с *o*-фенантролином. Показано, что наибольшими константами устойчивости обладают комплексы *o*-фенантролина с ионами Ni (II) и Co (II), поэтому на ЭФГ эти комплексы наблюдаются в виде чётких воспроизводимых пиков. С уменьшением константы устойчивости на ЭФГ комплексы появляются в виде нечётких, с размытыми фронтами пиков. Кроме того на основании проведенных исследований установлено, что чем выше устойчивость комплекса, тем меньше его время миграции.

Глава 6. Анализ реальных объектов

В этой главе на основании проведенных исследований автором описано определение ионов металлов в виде комплексов с ЭДТА или *o*-фенантролина в различных объектах.

При положительной полярности источника напряжения проведено определение ионов Cu (II) в природной и питьевой воде, различных напитках (соках, чае, водке, пиве), витаминно-минеральных комплексах, удобрениях и почве. Для анализа каждого вида объекта предложена своя схема пробоподготовки, выделения и концентрирования ионов меди. Показано, что содержание ионов меди в пробах воды не превышало ПДК и составило около 0.4 мг/дм³.

При отрицательной полярности источника напряжения проведено определение ионов Cu (II), Pb (II), Fe (III) и Bi (III) в зелёном чае, отходах металлургического производства, шлаках и сложнооксидных материалах. Показано различное содержание ионов металлов в объектах. Содержание ионов Pb (II), Fe (III) и Cu (II) в зелёном чае согласуется с литературными данными.

Проведено определение ионов Co (II) и Ni (II) в виде комплексов с *o*-фенантролином в водопроводной воде г. Екатеринбурга и образцах удобрений. Содержание этих ионов в воде оказалось близким к нулю, а в удобрениях в наибольшем количестве содержались ионы кобальта.

Параллельно определяли содержание исследуемых ионов металлов в указанных объектах анализа методами атомно-абсорбционной (ААС) или атомно-эмиссионной (АЭС) спектроскопии. Сравнение результатов содержания ионов металлов, полученных методом КЗЭ, с данными, полученными методами ААС и АЭС, показало, что найденные величины

концентраций хорошо согласуются между собой с учётом случайной погрешности, при этом электрофоретические методики обеспечивают лучшие воспроизводимости результатов.

На основании проведенных исследований разработана и аттестована «Методика измерения массовой доли ионов меди (II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза» (свидетельство об аттестации выдано ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург № 251.0029/01.00258/2012 от 22.02.2012) и получен патент на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза» (патент 2535009 РФ, МПК G01 N27/26, № 2012137357/15, заявл. 31.08.12, опубл. 2014).

Анализ содержания диссертационной работы Лебедевой Е.Л. позволяет выделить некоторые обобщающие суждения.

Достоверность полученных в диссертации данных подтверждена использованием современных методов исследования на всех этапах выполнения работы: электрофоретическое поведение комплексов ионов металлов исследовали методами КЗЭ и мицеллярной электрокинетической хроматографии с прямым спектрофотометрическим детектированием в УФ-области (регистрацию электрофореграмм и спектров поглощения проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М»); определение концентраций ионов металлов в растворах проводили методами атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией (спектрометр Solaar M6) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр iCAP-6500 Duo); значения pH растворов контролировали с помощью анализатора жидкости «АНИОН 4100»; закрытое кислотное разложение проб проводили с использованием системы микроволнового разложения Mars 5; для дегазации и удаления твёрдых взвешенных частиц в реальных объектах использовали центрифугирование (центрифуга Mikro 120); для приготовления всех растворов использовали деионизированную воду (система высокой очистки воды Milli-Q A10 Academic).

Для оценки достоверности полученных результатов автор применяла их математическую и статистическую обработки, проводила метрологическую оценку разработанных методик.

Научная новизна диссертационной работы Лебедевой Е.Л. состоит в том, что автором впервые целенаправленно проведены исследования электрофоретического поведения комплексов ионов металлов с органическими хелатообразующими реагентами (комплексов ЭДТА и *o*-фенантролина с 17 *s*-, *p*- и *d*-металлами) в зависимости от различных факторов (полярности источника напряжения, pH и природы фонового электролита, способов проведения комплексообразования и т.д.). Диссертанткой показано, что для комплексов Me-ЭДТА величина электрофоретической подвижности определяется природой металла, термодинамической устойчивостью комплекса, большое влияние оказывает

используемый электролит. Автором впервые разработана и предложена математическая модель, описывающая электрофоретическое поведение комплексов металлов с органическими реагентами различной природы. С её помощью объяснена зависимость между устойчивостью комплекса и возможностью его количественного определения методом КЗЭ. Впервые показано и обосновано использование диглицилглицина в качестве комплекс-селектора при электрофоретическом разделении комплексов Me-ЭДТА.

Проведенные в работе Лебедевой Е.Л. исследования могут служить ориентиром для последующего изучения электрофоретического поведения комплексов металлов при использовании других хелатообразующих реагентов. К области научных достижений Лебедевой Е.Л. можно отнести то, что электрофоретическое поведение комплексов металлов изучалось в растворах и объектах сложного состава, где совместно присутствовали от 5 до 17 ионов различных металлов.

Практическая значимость диссертационной работы несомненна. Диссертанткой проведено комплексное исследование электрофоретического поведения комплексов ионов металлов. Полученные данные использованы для определения ионов металлов в различных объектах: в виде комплексов с ЭДТА при положительной полярности источника напряжения разработаны методики определения ионов Cu (II) в природной, питьевой воде, различных напитках (соках, чае, водке, пиве), витаминно-минеральных комплексах, удобрениях и почве; при отрицательной полярности источника напряжения разработана методика определения ионов Cu (II), Pb (II), Fe (III) и Bi (III) в чае, отходах металлургического производства, шлаках и оксидах сложного состава; в виде комплексов с *o*-фенантролином разработана методика определения ионов Co (II) и Ni (II) в водопроводной воде и образцах удобрений. В каждом случае предложена отдельная схема выделения и концентрирования ионов металлов из матрицы. Разработана и аттестована методика измерения массовой доли ионов меди (II) в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ (свидетельство об аттестации выдано ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург № 251.0029/01.00258/2012 от 22.02.2012) и разработан способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом КЗЭ (патент 2535009 РФ, МПК G01 N27/26, № 2012137357/15, заявл. 31.08.12, опубл. 2014). Описание и свидетельство об аттестации разработанной методики приведены в приложении к тексту диссертации.

Все научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы в процессе обсуждения полученных экспериментальных данных в сравнении с литературными сведениями. Выводы по работе отражают основные достижения автора, сформулированы емко и лаконично.

Можно утверждать, что материал диссертационной работы, представленный в главах 3-6, демонстрирует комплексный подход к решению задачи определения содержания ионов металлов в различных природных и промышленных объектах: от изучения

электрофоретического поведения комплексов металлов в зависимости от различных факторов, теоретического объяснения получаемых экспериментальных данных до разработки методик определения ионов металлов. Созданные диссертанткой новые методики не требуют сложной пробоподготовки, просты в исполнении и могут использоваться для анализа широкого круга объектов – от питьевой воды до отходов металлургических производств.

Результаты диссертационной работы Лебедевой Е.Л. вносят существенный вклад в изучение использования метода КЗЭ для исследования электрофоретического поведения комплексов ионов металлов и аналитическую химию определения ионов металлов в объектах сложного состава.

Все цели и задачи работы, сформулированные во введении, выполнены диссертанткой, и это отражено в выводах по работе.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Научные положения, выносимые на защиту в диссертационной работе Лебедевой Е.Л., полностью отражены в опубликованных работах. Всего по теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 3 в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 1 патент на изобретение, 7 – в сборниках трудов и материалов, 2 – в виде тезисов докладов всероссийских и международных конференций. Основные результаты работы доложены на 7 научных конференциях и хорошо известны научной общественности.

Работа Лебедевой Е.Л. хорошо оформлена, написана литературным языком, легко читается и носит целостный характер. При ознакомлении с работой возникли следующие замечания и вопросы:

1. Для определения содержания ионов Cu (II) в образцах зелёного чая (стр. 104-109) использовали несколько способов выделения и концентрирования (заваривание, кислотное разложение и т.д.). Анализ подготовленных этими способами образцов проводили методами КЗЭ и ААС. При этом получены различные значения содержания ионов меди, в некоторых случаях они различаются в 4 раза. Какие из представленных результатов отвечают истинному содержанию ионов меди в чае? Какова причина такого расхождения результатов?

2. На рис.6.2 представлены ЭФГ анализа образцов напитков на содержание ионов Cu (II) . Почему такое смещение по временам миграции комплексов Cu-ЭДТА ? Аналогичный вопрос по рис.6.9, где представлены ЭФГ анализа образцов чая, отходов металлургического производства и т.д. на содержание ионов Cu (II) , Fe (III) , Bi (III) , Pb (II) .

3. Найденные в различных объектах содержания ионов металлов представлены в разных единицах, что сильно усложняет сравнение полученных результатов. Проводилось ли сравнение содержания, например, ионов меди в образцах зеленого чая или почве,

определённое по методикам при положительной и отрицательной полярности источника напряжения?

Высказанные вопросы и замечания не снижают научной и практической ценности выполненной Лебедевой Е.Л. диссертационной работы. Предложенные и разработанные в работе методики просты в пробоподготовке и исполнении, используют доступное аппаратное оформление. Результаты работы могут быть внедрены в санитарных и аналитических лабораториях промышленных предприятий, лабораториях Роспотребнадзора различного уровня.

По своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Лебедевой Елены Леонидовны соответствует специальности 02.00.02 - Аналитическая химия и отвечает требованиям п.9 **Положения о порядке присуждения ученых степеней (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842)**, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития метода капиллярного электрофореза. Автор работы – Лебедева Елена Леонидовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник лаборатории
фторорганических соединений
Института органического синтеза
им. И.Я. Постовского УрО РАН, к.х.н.

Марина Геннадьевна
Первова

2.12.2014 г.

620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук
pervova@ios.uran.ru
+7 (343) 362-34-18

Подпись Первова М.Г. заверяю.
Ученый секретарь ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН

к.т.н.



Красникова О.В.