

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Романовой Тамары Евгеньевны «Применение метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для идентификации форм связывания кадмия и ртути в растениях», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Микроэлементы играют важную роль в функционировании живых организмов. Некоторые формы элементов являются токсичными, другие жизненно необходимы, но, в то же время, могут представлять опасность при высоких концентрациях. Большинство подобных эффектов зависят от формы элемента, в которой он присутствует в рассматриваемой системе. Понимание того, что химическая форма элемента определяет свойства, оказывает значительное влияние на развитие токсикологии, медицинской химии, геохимии и экологии. Идентификация химических форм элементов в природных объектах, а также выявление форм их связывания позволяет изучать трансформацию и транспорт веществ в живой природе и потому является актуальной проблемой современной аналитической химии.

Особую проблему представляют подвижные формы элементов, при экстракции и идентификации которых возможно протекание химических превращений с образованием новых соединений. При решении подобных задач для разделения аналитов применяют методы газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза с последующим элемент-селективным (методами атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии), а также молекулярно-специфичным детектированием. Для анализа объектов, которые не обладают достаточной летучестью и термической устойчивостью, наиболее предпочтительным методом разделения является высокоэффективная жидкостная хроматография. Разработка подходов к идентификации форм связывания элементов в растениях с применением метода ВЭЖХ для разделения компонентов пробы с последующим элемент-селективным детектированием представляется актуальной задачей современной аналитической химии, решение которой связано с развитием и совершенствованием гибридных методов анализа. Тема диссертационного исследования представляет интерес не

только для развития комбинированных и гибридных методов анализа, но и для решения задач экологии и медицинской химии.

Диссертационная работа Романовой Т.Е. посвящена разработке подхода к идентификации форм связывания кадмия и ртути в растениях, основанного на ступенчатой экстракции с последующим разделением компонентов методом ВЭЖХ и определением в них содержания элементов методом ИСП-АЭС, что и определяет ее актуальность.

Работа изложена на 127 страницах, иллюстрирована 38 рисунками и содержит 24 таблицы, список литературы содержит 224 работы отечественных и зарубежных авторов, состоит из четырех глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы.

Во введении сформулированы актуальность, цель и задачи исследования.

В первой главе рассмотрены проблемы разделения и идентификации форм связывания элементов в растениях. Описаны методы одностадийного и последовательного экстрагирования совокупностей форм элементов с близкими физико-химическими свойствами из природных образцов. Особое внимание уделено выделению и идентификации индивидуальных соединений элементов с применением методов капиллярного электрофореза, жидкостной и газовой хроматографии. Обсуждены преимущества и недостатки методов различных методов разделения и детектирования.

Во второй главе перечислены используемые в работе приборы и реактивы, описаны методы и приемы разделения и анализа.

Третья глава посвящена разработке подходов к идентификации форм связывания кадмия в растениях. Глава содержит несколько смысловых разделов: экстрагирование совокупностей соединений кадмия из водного гиацинта, идентификация соединений кадмия в экстрактах методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС, определение сульфгидрильных групп в компонентах экстрактов методом инверсионной вольтамперометрии, определение аминокислотного состава выделенных фракций, содержащих кадмий.

В четвертой главе описаны возможности идентификации форм связывания ртути в растениях с использованием целого комплекса методов. В частности, сделана

оценка распределения ртути в органах растений методом сканирующей электронной микроскопии. Проведено экстрагирование соединений ртути из гиацинта. Разработан подход к определению форм связывания ртути в водорастворимой фракции методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС с генерацией паров ртути.

Автором предложен комплексный подход к идентификации форм связывания кадмия и ртути в растениях, основанный на использовании приемов последовательного экстрагирования с последующим разделением компонентов методом ВЭЖХ и определением в них содержания элементов при помощи ИСП-АЭС. Показано, что в водной фракции, выделенной из тканей водяного гиацинта, кадмий и ртуть связаны с пептидами, характеризующимися высоким содержанием цистеина.

Показана возможность реализации двух вариантов гибридной системы анализа на основе ВЭЖХ и ИСП-АЭС: с вводом элюата в спектрометр через пневматический распылитель и с восстановлением соединений гидридообразующих элементов и вводом в газовой фазе с током аргона, что позволяет существенно повысить чувствительность анализа. Полученная информация о формах связывания кадмия и ртути в растениях может быть применена для изучения феномена биоаккумуляции элементов и планирования экспериментов по фиторемедиации водоемов. Применение метода ИСП-АЭС в сочетании с хроматографическим разделением дает предпосылки для дальнейшего исследования форм широко спектра элементов в природных объектах.

Достоверность результатов основана на высоком методическом уровне проведения работы и применении современных физико-химических методов исследования и анализа.

Основные результаты работы изложены в 5 статьях, опубликованных в зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science, а также представлены в материалах всероссийских и зарубежных конференций.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Работа вызывает хорошее впечатление, однако есть ряд вопросов и замечаний.

Замечания и вопросы.

1. Основная цель исследования с точки зрения аналитической химии в данной работе – это определение форм связывания элементов в растениях. Однако в

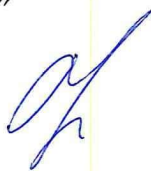
работе я не нашла информацию о конкретных формах связывания кадмия и ртути в растениях. Например, на стр. 79 диссертации (заключение по главе 3) сказано, что предложен подход, позволяющий выявить наиболее вероятные формы связывания кадмия в растениях. Есть диаграмма (рис 10 стр. 67 диссертации) о формах связывания в общем виде: водорастворимая форма, связанная с пектинами, связанная с клеточной стенкой, но нет информации в каком виде кадмий все –таки находится в этих формах. Какая природа связи? Особенно эта информация важна для связанной с пектинами формы и для формы, связанной с клеточной стенкой. Как кадмий связан с клеточной стенкой? В каком преимущественно валентном состоянии находится кадмий в водорастворимой форме?

2. Какие растворы использовались для построения градуировочных зависимостей на рисунке 15 диссертации?
3. Каковы метрологические характеристики методик определения форм кадмия, особенно гибридными методами? Какова систематическая составляющая погрешности?
4. Опишите основные преимущества и недостатки гибридных методов, которые Вы использовали в работе, для определения форм связывания элементов в растениях.
5. По каким растворам строилась градуировочная зависимость на рис. 32 стр. 93 диссертации? Она строилась по 3-ем точкам? Для градуировочной зависимости, как правило, нужно не менее 5-ти точек.
6. В работе много аббревиатуры, встречаются опечатки и неточности в выражениях.

В целом следует отметить, что диссертационное исследование Романовой Т.Е. "Применение метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС для идентификации форм связывания кадмия и ртути в растениях" выполнено на современном экспериментальном уровне и является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, новизне и достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов, а также практической ценности удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук

(п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор химических наук,
профессор кафедры физической и аналитической химии
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»
634050 г. Томск пр. Ленина. 30
Тел. +7 (3822) 564 320
8-913-883-56-49
eikor@mail.ru



Короткова Елена Ивановна

Подпись Е.И. Коротковой ~~заверяю~~
Ученый секретарь ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»



Ананьева Ольга Афанасьевна

«22» сентября 2016.