

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК (ГЕОХИ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19
Для телеграмм: Москва, В-334, ГЕОХИ РАН. Телефон: (499) 137 14 84.
Телефакс: (495) 938 20 54. Эл.почта: geokhi.ras@relcom.ru

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

**Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Института геохимии и аналитической химии им.**

В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Владимир Пантелеймонович Колотов

19 сентября 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации Романовой Тамары Евгеньевны «Применение методов 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

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Элементный анализ объектов окружающей среды остается важной задачей аналитической химии и экологического мониторинга. Вместе с этим, определения валового содержания элементов недостаточно при оценке их миграции и потенциальной опасности для здоровья человека, поскольку физико-химическая подвижность, потенциальная биологическая доступность и токсичность элементов в значительной степени зависят от химической формы нахождения элементов и типа связи с матрицей образца. Сказанное справедливо как для вод и почв, так и для растений. Диссертационная работа Романовой Т.Е. посвящена разработке комплексного подхода к идентификации форм связывания кадмия и ртути в растениях, основанного на использовании приемов последовательного экстрагирования с последующим разделением компонентов методом ВЭЖХ и

определением в них содержания элементов при помощи АЭС-ИСП. Тема исследования, несомненно, является актуальной и представляет интерес не только для развития комбинированных и гибридных методов аналитической химии, и для решения задач биогеохимии и экологии.

Объем и структура диссертационной работы

Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы из 224 источников, содержит 38 рисунков и 24 таблицы.

Во введении сформулированы актуальность, цель и задачи исследования.

В первой главе (литературный обзор) подробно 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-АЭС-ИСП, 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-АЭС-ИСП с генерацией паров ртути. Для идентификации соединений ртути на хроматограммах синтезированы цистеинат и глутатионат ртути и метилртути.

Научная новизна работы

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 АЭС-ИСП. Разработан гибридный метода анализа, сочетающий хроматографическое разделение с АЭС-ИСП детектированием. Выявлено, что в водорастворимой фракции гиацинта кадмий и ртуть связаны с пептидами, характеризующимися высоким содержанием цистеина.

Практическая значимость работы

Показана возможность реализации двух вариантов гибридной системы анализа на основе ВЭЖХ и АЭС-ИСП: 1) с вводом элюата в спектрометр через пневматический распылитель; 2) 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 АЭС-ИСП детектирования в сочетании с хроматографическим разделением позволяет в перспективе проводить идентификацию форм широко спектра элементов в природных объектах.

Достоверность полученных результатов

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

Основные результаты работы изложены в пяти 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.

К работе имеется ряд замечаний.

1. Литературный обзор очень внушительный и по объему составляет половину работы, однако сделанные заключения не отражают его охвата и глубины.

2. При рассуждении о последовательном экстрагировании соединений форм ртути из природных образцов не упомянута схема Блума (*Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M. // Anal. Chim. Acta. 2003. № 479. P.233-248.*), хотя на сегодняшний день она считается одной из основных.
3. В экспериментальной части не описаны методы и условия экстрагирования соединений кадмия и ртути из растений, не перечислены используемые реагенты, о них сказано лишь в тексте глав 3 и 4. Соответствующих таблиц нет, что затрудняет восприятие и оценку полученных результатов.
4. Для определения валовых содержаний элементов образцы разлагали в микроволновом поле при нагревании до 180°C. При таких условиях весьма вероятна потеря ртути. Даже в случае высушивания природных образцов (в частности, донных отложений) при комнатной температуре иногда улетучивается до 50% ртути. Как контролировали возможные потери? Использовали ли стандартные образцы с аттестованным содержанием ртути и других элементов для подтверждения результатов анализа реальных образцов?
5. В работе особое внимание уделено разработке гибридной системы анализа, основанной на хроматографическом разделении компонентов экстракта методом ВЭЖХ и определении в них содержания элементов при помощи АЭС-ИСП в режиме on-line, однако большая часть результатов получена при АЭС-ИСП определении элементов в режиме off-line. Таким образом, преимущества гибридной системы представляются недостаточно обоснованными.
6. Общие выводы следовало бы расширить. В настоящем виде они отражают далеко не все основные результаты исследования.
7. В работе довольно много опечаток и терминологических неточностей. Например, не совсем понятно, почему автор использует сокращение «ИСП-АЭС» вместо общепринятого в России «АЭС-ИСП».

Высказанные замечания имеют частный характер и не снижают достоинств работы, 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.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН (протокол № 2 от 19 сентября 2016 г).

Ведущий научный сотрудник
доктор химических наук

Петр Сергеевич Федотов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина 19
Телефон: 8 (499) 137-86-08; эл. почта: fedotov_ps@mail.ru; kolotov@geokh.ru

Петр Сергеевич
Федотов
ГЕОХИ РАН