

Отзыв

официального оппонента Шафигулина Романа Владимировича
на диссертационную работу Сироткина Романа Григорьевича
«Микроэкстракционное концентрирование хлоруксусных кислот и
тетрафторборат-ионов из водных сред и их ионохроматографическое
определение», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

Диссертационная работа Сироткина Р.Г. посвящена развитию одного из приоритетных направлений пробоподготовки в аналитической химии – ультразвуковому жидкофазному микроэкстракционному концентрированию.

Актуальность работы обусловлена важностью этапов пробоподготовки и последующего хроматографического анализа ионных форм загрязняющих веществ в различных объектах, в том числе воды различного типа. Существенное значение приобретает стадия микроэкстракции для повышения информативности, чувствительности и селективности определения.

Целью работы являлось разработка методик жидкофазного микроэкстракционного концентрирования некоторых хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов для повышения чувствительности и селективности их определения методом жидкостной ионообменной хроматографии в водных растворах с различным матричным составом. Поставленная цель диссертационного исследования важна как с научной, так и с практической точек зрения.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования.

Положения, выносимые на защиту диссертации Р.Г. Сироткина, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Достоверность и обоснованность полученных результатов определяется воспроизводимостью данных с применением современных физико-химических методов анализа, включая спектроскопические и хроматографические методы исследования. Выводы по работе Сироткина Романа Григорьевича отражают суть проделанной

диссертационной работы, а результаты работы опубликованы в профильных российских научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе данных Scopus.

Фундаментальная значимость работы.

Представленная диссертационная работа позволяет развить новые теоретические знания в области процесса микроэкстракции ионных форм загрязняющих веществ из водных сред с применением различных по природе экстрагентов, а также усовершенствовать их идентификацию методом жидкостной ионообменной хроматографии.

Практическая значимость заключается в разработке методики определения хлоруксусных кислот (с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ мг/л) и тетрафторборат-ионов (с пределом обнаружения $7 \cdot 10^{-3}$ мг/л), включающие жидкофазное микроэкстракционное концентрирование аналитов с последующим ионохроматографическим анализом экстракта. Разработанные в диссертационной работе методики апробированы для определения хлоруксусных кислот в воде централизованных систем питьевого водоснабжения г. Н.Новгорода, а также при анализе сточных промышленных вод на содержание тетрафторборат-ионов.

Научная новизна работы состоит в том, что предложены новые способы микроэкстракционного концентрирования рассматриваемых аналитов с последующим анализом экстракта на ионном хроматографе с кондуктометрическим детектором. Впервые предложена методика определения тетрафторборат-ионов с предварительным ион-парным микроэкстракционным концентрированием, позволяющая селективно выделить данную форму бора среди других растворимых борсодержащих соединений в пробах воды различного происхождения.

Среди наиболее **значимых результатов** можно выделить следующие:

1. Установлены оптимальные условия ионохроматографического определения аналитов. Исследовано четыре различных анионита, отличающихся структурой (матрица и способ сшивки) и обменной емкостью. Экспериментально выбраны две хроматографические системы: 1) центрально-привитой анионит с матрицей на основе сополимера стирол-дивинилбензола «Канк-Аст» с аминокислотным элюентом для разделения

группы анионов хлоруксусных кислот (моно-, ди- и трихлорацетат-ионы) с сильным различием по степени удерживания; 2) объемно-пористый анионит на основе полиметакрилатной смолы ОКА в сочетании с карбонатным элюентом для тетрафторборат-ионов.

2. Экспериментально определены оптимальные условия концентрирования хлорацетат-ионов. Рассмотрено влияние различных факторов на этот процесс - тип экстрагента, способ эмульгирования, продолжительность ультразвукового воздействия и центрифугирования, концентрация высаливающей добавки. Произведена оценка возможных потерь аналитов при замене матрицы экстракта.
3. Экспериментально установлена и теоретически обоснована взаимосвязь между эффективностью концентрирования тетрафторборат-ионов и структурой «противоиона», а также полярностью применяемого экстрагента.
4. Показано, что применение микроэкстракционного концентрирования позволило значительно снизить пределы обнаружения аналитов методом ионообменной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка применяемых сокращений и списка цитируемой литературы (103 наименования). Работа изложена на 103 страницах машинописного текста, включая 13 рисунков и 26 таблиц.

Диссертационная работа Р.Г. Сироткина выполнена на высоком научном уровне. Результаты исследований соискателя прошли достаточную апробацию. По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в журнале *Analytical Methods in Environmental Chemistry*.

По работе хотелось бы отметить несколько замечаний:

1. Литературный обзор написан в нестандартной форме. В частности, гл. 1.2.1 -1.2.2 содержат большие сводные таблицы на несколько страниц. Это систематизирует материал, но информация воспринимается затруднительно. Желательно бы отразить (показать) конкретные

результаты - хроматограммы разделения аналитов, корреляционные зависимости между различными параметрами эксперимента и т.д..

2. В экспериментальной части (Гл. 2.2) для используемых реактивов не приведены коммерческие фирмы, у которых они были приобретены. Желательно это указывать для оценки качества реактивов.
3. Суждение *«тетрафторборат-ионы характеризуются сильным разрушающим влиянием на структуру воды, что приводит к ухудшению хроматографических характеристик – увеличивается время удерживания и размывание пика компонента»* следует пояснить. Каким образом тетрафторборат – ион разрушает структуру воды и почему это сильно влияет на хроматографические характеристики в ионнообменной хроматографии? Обычно хаотропное влияние ионов сильно сказывается в обращенно-фазовой ВЭЖХ, где основным механизмом удерживания является выталкивание сорбатов на границу раздела фаз за счет гидрофобного эффекта водно-органического элюента.
4. Суждение *«Увеличение продолжительности или интенсивности механического диспергирования ускоряет переход примесей в экстрагент, но не приводит к значительному уменьшению толщины диффузионного слоя на границе раздела фаз»* непонятно и требует разъяснений. Что подразумевается под термином «диффузионный слой»? И каким образом он влияет на степень экстракции?
5. При ультразвуковом воздействии температура раствора (эмульсии и т.д.) может сильно повыситься. Может ли это повлиять на эффективность и селективность процесса микроэкстракционного концентрирования?

Сделанные замечания не снижают высокой положительной оценки работы. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, которое раскрывает новые подходы к решению актуальных научных и практических задач, связанных с вопросами пробоподготовки в химическом анализе.

Опубликованные в печати 3 статьи и автореферат достаточно полно отражают основные научные результаты диссертации.

Диссертация Р.Г. Сироткина по актуальности задачи, новизне и практической значимости соответствует требованиям к кандидатским диссертациям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции. Автор – Сироткин Роман Григорьевич – заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Заведующий кафедрой физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», кандидат химических наук (02.00.04 —Физическая химия), доцент

«26» ноября 2025 г.

Шафигулин Роман Владимирович

Почтовый адрес: 443086, Приволжский федеральный округ, Самарская область, г. Самара, Московское шоссе, д. 34.

Тел.: +7-927-687-06-22

e-mail: shafiro@mail.ru



Подпись <u>Шафигулина Р.</u>	Вудостоверяю.
Специальный отдел сопровождения деятельности	
Ученых советов Самарского университета	
<u>Бояркина</u>	Бояркина У.В.
« <u>26</u> » <u>ноября</u>	20 <u>25</u> г.