

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации В.В. Апяри «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02. – Аналитическая химия

Развитие инструментальной базы химического анализа (в частности, спектрометров диффузного отражения), нанотехнологий и информационных технологий открывает новые возможности улучшения метрологических характеристик определения многих химических соединений. Перспективными аналитическими системами в этом плане могут стать твердые хромогенные реагенты, которые в сочетании с регистрацией аналитического сигнала непосредственно в твердой фазе позволили бы совместить проведение аналитической реакции и концентрирования. В связи с этим, *цель диссертационной работы* В.В. Апяри, состоящая в развитие новых подходов к определению органических соединений и неорганических анионов методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии хорошо обоснована автором и весьма *актуальна*, поскольку обеспечивает существенное расширение аналитических возможностей и может потенциально привести к существенному улучшению метрологических характеристик этих методов анализа (что и было показано в этой работе).

Исследование В.В. Апяри характеризуется системностью и многоплановостью. В нем решаются задачи изучения возможностей новых матриц и реагентов в спектроскопии диффузного отражения (СДО), в том числе с использованием наночастиц (НЧ) золота и серебра, разработки новых вариантов сочетания концентрирования органических соединений на сорбентах с последующим определением методами СДО или спектрофотометрии; изучении возможности численной оценки окраски твердофазных аналитических форм с помощью бытовых цветорегистрирующих устройств. Исследование органично включает расчетные и экспериментальные оценки различных параметров и оптимизацию условий реализации разрабатываемых методов. Это является основой *хорошей степени обоснованности полученных автором выводов и новизны результатов*.

Диссертационная работа В.В. Апяри содержит все обязательные компоненты докторской диссертации и состоит из введения, 6 глав, порядок следования которых отражает логику выполненного исследования, выводов, заключения и списка цитируемой литературы из

549 наименований. Она изложена на 391 странице текста, содержит 122 рисунка и 93 таблицы.

В *первой главе* описаны используемые в работе реактивы, материалы, оборудование, методики экспериментов и методы обработки экспериментальных данных. Объектами исследования служили разнообразные органические соединения (ароматические амины, альдегиды, кетоны, тиолы и др.), как правило, относящиеся к загрязняющим веществам или компонентам лекарственных препаратов, а также неорганические анионы, в том числе нитриты и нитраты.

*Вторая глава* диссертации посвящена изучению и аналитическому применению хромогенных химических реакций пенополиуретана (ППУ). В этой главе систематически рассмотрено взаимодействие пенополиуретана с нитрит-ионами, диазотированными ароматическими аминами, ароматическими альдегидами. Выбраны оптимальные условия взаимодействия, обеспечивающий максимальный аналитический сигнал, и показан эффект концентрирования веществ на ППУ, который может быть использован для повышения чувствительности определения. Предложены новые способы определения нитрит-ионов, ароматических аминов и альдегидов с использованием ППУ.

В *третьей главе* диссертационной работы описаны химические реакции с участием концевых толуидиновых групп ППУ как подход к получению новых твердофазных аналитических реагентов, в частности, показаны возможности использования диазотированного ППУ как нового твердофазного хромогенного реагента для определения органических соединений и нитрит-ионов методом спектроскопии диффузного отражения. Предложены приемы повышения чувствительности определения исследуемых веществ. Разработанные методики применены к анализу реальных объектов, например, лекарственных препаратов, выдыхаемого воздуха пациентов, питьевой воды.

*Четвертая глава* посвящена изучению и применению наночастиц золота и серебра в роли аналитических реагентов в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. К наиболее интересным достижениям этой части диссертационной работы можно отнести предложенные новые подходы к использованию наночастиц золота и серебра в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения, продемонстрированные возможности использования формирования наночастиц в задачах определения органических соединений-восстановителей, показанную возможность синтеза нанокompозитных материалов на основе НЧ и ППУ путем формирования НЧ непосредственно в фазе полимера под воздействием восстановителей или

сорбции предварительно синтезированных НЧ на ППУ и полученные новые данные об особенностях агрегации НЧ в присутствии тиосоединений, поликатионов, антибиотиков, а также неорганических анионов в растворе и на ППУ.

В пятой главе обсуждаются сочетания концентрирования органических соединений на сорбентах различной природы, таких как пенополиуретан, сверхсшитый полистирол, гидрофобизированный кремнезем, оксид алюминия, с их последующим определением непосредственно на сорбенте методом спектроскопии диффузного отражения по собственному поглощению, либо в виде окрашенных производных. Развита методика определения суммарного содержания органических соединений методом спектроскопии диффузного отражения или спектрофотометрии после их группового концентрирования на полимерных сорбентах.

Шестая глава посвящена использованию офисного сканера, цифрового фотоаппарата и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов в качестве аналитических устройств в цветометрических и сорбционно-спектроскопических методах анализа. Развита методология измерения аналитического сигнала с помощью этих устройств. С применением цифровой цветометрии разработаны способы определения ряда органических соединений и нитрит-ионов, не уступающие по чувствительности способам с использованием спектрометра диффузного отражения.

К наиболее важным результатам, *имеющим принципиальную новизну*, можно отнести следующие:

- обоснована возможность применения в химическом анализе реакций азосочетания и конденсации с участием ППУ и диазотированного ППУ в роли твердофазных хромогенных реагентов. Выявлены основные факторы, показывающие влияние на протекание реакций азосочетания и конденсации с участием ППУ. Выявлена взаимосвязь между структурой определяемых соединений и химико-аналитическими характеристиками окрашенных продуктов;

- предложены новые подходы к использованию наногетерогенных аналитических систем на основе НЧ золота и серебра в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения;

- предложены новые варианты сочетания концентрирования органических соединений на сорбентах различной природы (ППУ, сверхсшитый полистирол, гидрофобизированный кремнезем, оксид алюминия) с последующим определением соединений непосредственно на

сорбенте методом СДО по собственному поглощению, либо в виде окрашенных производных;

- обоснованы способы численной оценки интенсивности окраски твердофазных аналитических форм на основе ППУ и некоторых других сорбентов, основанные на использовании офисного сканера, цифрового фотоаппарата и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов в качестве цветорегистрирующих устройств.

**Практическая значимость** работы состоит в разработке новых способов определения органических соединений и анионов с улучшенными метрологическими характеристиками. Среди большого количества предложенных способов можно отметить простые и дешевые способы сорбционно-спектроскопического определения ароматических аминов ( $c_{\min} = 0,5 - 1$  мкг/мл), фенолов, аминифенолов, гидроксibenзойных кислот и ароматических альдегидов ( $c_{\min} = 0,2 - 10$  мкг/мл), нитрит-ионов, ( $c_{\min} = 0,7 - 10$  нг/мл). На способ определения полигексаметиленгуанидина гидрохлорида полечен патент РФ.

Предложены новые способы численной оценки интенсивности окраски твердофазных аналитических форм на основе ППУ и некоторых других сорбентов, основанные на использовании офисного сканера, цифрового фотоаппарата и мини-спектрофотометра – калибратора мониторов в качестве регистрирующих устройств.

**Теоретическая и практическая значимость** работы подтверждается публикациями в престижных отечественных и иностранных журналах, поддержкой исследования многочисленными грантами. Результаты исследований прошли широкую апробацию, доложены на представительных конференциях, в том числе и международных. По материалам диссертации опубликованы 1 монография, 2 главы в коллективной монографии, 32 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК, из них 15 в зарубежных изданиях, 1 патент. В работе использованы современные инструментальные методы исследования: спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия, жидкостная хроматография, просвечивающая и сканирующая электронные микроскопии, цифровые технологии регистрации изображений.

Уровень использованного оборудования, материалов и методов, грамотная постановка эксперимента, высокий уровень анализа полученных данных, прецизионность результатов выполненных измерений, адекватное использование современных методов исследования новых материалов, свидетельствуют о **достоверности полученных в диссертации результатов и выводов.**

Предложенные методы, подходы и полученные результаты могут быть использованы при чтении лекций и в научных исследованиях в Санкт-Петербургском, Саратовском, Самарском, Казанском, Нижегородском, Воронежском государственных университетах, Липецком государственном техническом университете, Институте физической химии и электрохимии РАН, ГЕОХИ РАН, других учебных и научных учреждениях, а также в экологических, пищевых, фармацевтических, диагностических лабораториях.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний, в основном дискуссионного характера:

1. Строение ППУ может сильно различаться в зависимости от технологии получения и используемых прекурсоров. Не совсем понятна структура и характеристики конкретно применяемых в работе ППУ.
2. Насколько целесообразно приготовление ППУ с наночастицами золота и серебра путем сорбции, а не просто обработкой таблетки ППУ дисперсией наночастиц? Насколько стабильны ППУ с нанесенными наночастицами? Не происходит ли их агрегация при хранении?
3. Не совсем понятно, как незначительный положительный  $\zeta$ -потенциал в случае наночастиц, модифицированных ионеном, обеспечивает их стабильность?
4. Автор успешно применил ПАВ для увеличения аналитического сигнала в реакциях азосочетания и конденсации, описанных в главе 6. Почему не оценено влияние ПАВ на подобные реакции, представленные в главах 2-3?
5. Не оценена правильность определения нитритов в конденсате выдыхаемого воздуха и определения аскорбиновой кислоты в препаратах ППУ с прекурсорами НЧ.

Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают положительной оценки диссертации.

В целом, диссертационная работа В.В. Апяри «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем» представляет законченную научно-исследовательскую работу, которая полностью соответствует требованиям п.9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842, как научная квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения,



Председателю диссертационного  
совета Д 501.001.88.  
заведующему кафедрой  
аналитической химии,  
академику Золотову Ю.А.

Я, Русанова Татьяна Юрьевна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Аляри Владимира Владимировича на тему «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук  
(специальность 02.00.02 – Аналитическая химия),  
доцент, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный  
исследовательский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского», зав. кафедрой  
аналитической химии и химической экологии

Т.Ю. Русанова

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, I корпус, Институт химии СГУ  
Тел. +7 (8452)51-64-11, email: tatyana\_rys@yandex.ru

Подпись зав. кафедрой Т.Ю. Русановой «заверяю»:  
Ученый секретарь Саратовского национального  
исследовательского государственного университета  
имени Н.Г. Чернышевского, кандидат химических наук,  
доцент



И.В. Федусенко

## Сведения об официальном оппоненте (Согласие на оппонирование)

Я, Русанова Татьяна Юрьевна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Апяри Владимира Владимировича на тему «Новые подходы в анализе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием гетерогенных аналитических систем», предоставленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

### О себе сообщаю:

Ученая степень: доктор химических наук

Шифр и наименование специальности: 02.00.02 – Аналитическая химия

Ученое звание: доцент

Должность: заведующий кафедрой

Место и адрес работы: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

Телефон: (8452)516411

Адрес электронной почты: tatyanaarys@yandex.ru

### Опубликованные работы по специальности оппонлируемой диссертации:

1. Yurova N.S., Markina N.E., Pozharov M.V., Zakharevich A.M., Rusanova T.Yu. Markin A.V., Rusanova T.Yu. SERS-active sorbent based on aluminum oxide loaded with silver nanoparticles // Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2016. V. 495. P. 169–175.
2. Yurova N.S., Markina N.E., Galushka V.V., Burashnikova M.M., Zakharevich A.M., Markin A.V., Rusanova T.Yu. New SERS-active alumina-based sorbents containing Ag nanoparticles // Proceedings of SPIE. 2016. V. 9917. doi:10.1117/12.2229932.
3. Русанова Т.Ю. Нанопленки как чувствительные элементы химических и биохимических сенсоров. В кн. «Проблемы аналитической химии» / Научный совет по аналитической химии ОХНМ РАН. М.: Наука, 2015. Т.20: «Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе» / Под ред. Штыкова С.Н. С. 98-122.
4. Burmistrova N.A., Rusanova T.Yu., Yurasov N.A., Goryacheva I.Yu., De Saeger S. Multi-detection of mycotoxins by membrane based flow-through immunoassay. Food Control. 2014. V. 46. P. 462–469.
5. Бурмистрова Н.А., Русанова Т.Ю., Юрасов Н.А., Де Саегер С., Горячева И.Ю. Одновременное определение нескольких микотоксинов иммунофльтрационным тест-методом // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 6. С. 586–595.
6. Бурмистрова Н.А., Колонтаева О.А., Русанова Т.Ю., Иноземцева О.А., Суетенков Д.А., Горин Д.А. Структуры ядро-оболочка и полиэлектролитные капсулы с иммобилизованными кислотно-основными индикаторами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2013. Выпуск 4. С. 5-11.
7. Русанова Т.Ю., Маркин А.В., Юрова Н.С., Бесараб Н.П., Горин Д.А. Золь-гель материалы с наночастицами серебра для одновременного концентрирования и

- определения веществ методом гигантского комбинационного рассеяния света // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2013. Выпуск 4. С. 12-18.
8. Русанова Т.Ю. Оптические, пьезоэлектрические сенсоры и тест-методы на основе нано- и биосистем // Институт химии: новые научные достижения 2009-2014 / Саратов: изд-во "КУБиК", 2014. С. 87-92.
  9. Практикум по аналитической химии: учеб. пособие / Р.К. Чернова, Е.Г. Кулапина, Т.Ю. Русанова, С.Ю. Доронин; под ред. проф. Р.К. Черновой. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2015. – 123 с.
  10. Маркин А.В., Русанова Т.Ю., Горин Д.А. Применение структур ядро-оболочка для определения фолиевой кислоты методом гигантского комбинационного рассеяния света // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения: Сборник научных статей. Выпуск 15. Саратов, 2013. С. 64-66.
  11. Yurova N.S., Markin A.V., Rusanova T.Yu. Sol-Gel materials doped by silver nanoparticles as SERS-platforms // Presenting Academic Achievements to the World: Сборник научных статей. Саратов: изд-во Сарат. ун-та, 2014. P.214-218.
  12. Патент на изобретение RU № 2564710. Способ получения просветляющих мезопористых покрытий на основе диоксида кремния / Иванова О.П., Бондарева Л.Н., Русанова Т.Ю., Пашкина Ю.О., Жималов А.Б., Горина И.Н., Геранчева О.Е. Дата подачи заявки: 20.08.2014. Оpubл. 10.10.2015. Бюл. №28.

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук (специальность 02.00.02 – Аналитическая химия), доцент, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии

*TRU*

Т.Ю. Русанова

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, I корпус, Институт химии СГУ  
Тел. +7 (8452)51-64-11, email: tatyanyars@yandex.ru

Подпись зав. кафедрой Т.Ю. Русановой «заверяю»:

Ученый секретарь Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, кандидат химических наук, доцент



*И.В. Федусенко*  
И.В. Федусенко