

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФГБУН Института физической химии  
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

  
\_\_\_\_\_ академик А. Ю. Цивадзе  
  
«10» сентября 2014 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Морозовой Татьяны Евгеньевны по теме «Хроматографический анализ сложных гетерогенных сред в условиях нелинейного отклика систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия».

Актуальность темы определяется тем, что решение наиболее сложных задач количественного определения различных компонентов в сложных матрицах требует поиска новых вариантов подготовки проб и, соответственно, новых модификаций известных методов количественного анализа. Проблемы повышения точности результатов количественных определений остаются актуальными.

Основное внимание в рассматриваемой диссертационной работе уделено характеристике метода последовательных стандартных добавок для количественного определения соединений в матрицах, обладающих сорбционными свойствами, в условиях нелинейности детектирования (нелинейности отклика систем) и в условиях недостаточной инертности хроматографических систем.

**Новизна полученных результатов** состоит в следующем:

1. Предложена новая форма представления результатов количественного хроматографического анализа методом последовательных стандартных добавок в виде зависимости определяемых количеств аналитов от масс добавок. Используемая ранее форма представления данных предполагает рассмотрение зависимости площадей хроматографических пиков от масс добавок;
2. В результате применения предложенного способа представления результатов установлено, что зависимости определяемых количеств аналитов от масс добавок могут быть как убывающими, так и возрастающими. Небезынтересно заметить, что такой вывод не мог быть сформулирован с использованием существовавшей ранее формы представления данных. Обработка результатов включает экстраполяцию полученных данных либо на нулевую, либо на бесконечно большую величины добавок. Предложен критерий выбора направления экстраполяции и вид экстраполирующих функций (гиперболическая и логистическая регрессии);
3. Показано, что метод последовательных стандартных добавок применим не только при анализе образцов со сложными матрицами, обладающими сорбционными свойствами, но и в областях нелинейности детектирования (включая ВЭЖХ-МС), а также в случаях недостаточной инертности хроматографических систем;
4. Предложен критерий оценки и способ контроля инертности хроматографических систем. Последнее представляется одним из наиболее важных результатов работы, поскольку способы применения многочисленных предложенных ранее для решения этой задачи тест-смесей представляются недостаточно определенными.

Разработана схема подготовки проб для анализа сложных гетерогенных образцов, включающая распределение компонентов матрицы между слоями гетерофазной системы с последующим анализом только одного из слоев,

содержащего меньшие количества мешающих компонентов. Использование метода однократной стандартной добавки в подобных случаях ведет к значительным искажениям результатов, тогда как возможности метода последовательных стандартных добавок с учетом предлагаемых в работе Т.Е. Морозовой модификаций позволяют решать такие задачи с достаточно высокой точностью.

**Научная значимость** результатов данной работы тесно связана с ее новизной и состоит в усовершенствовании и расширении возможностей метода последовательных стандартных добавок для количественного определения компонентов сложных гетерогенных смесей, в условиях нелинейности детектирования, а также недостаточной инертности хроматографических систем. Последний случай типичен при анализе следов особо полярных компонентов в пробах. Кроме того, для многих современных микроаналитических систем проблемы контроля инертности представляются крайне актуальными. Это связано с тем, что отношение их объемов к поверхностям раздела фаз существенно выше, чем для стандартных.

Впервые выявлены возрастающие зависимости количества анализируемого компонента от массы добавки и предложено их возможное объяснение.

#### **Практическая значимость полученных результатов.**

В рассматриваемой работе показано, что:

- метод последовательных стандартных добавок является единственным для определения суммарного содержания аналитов в гетерофазных системах по результатам анализа только одного из слоев;
- метод последовательных стандартных добавок целесообразно применять для количественного определения аналитов, матрицы которых обладают сорбционными свойствами, в условиях нелинейности детектирования и недостаточной инертности хроматографических систем;
- предложен критерий контроля инертности хроматографических систем.

Предложенный способ подготовки проб (искусственное превращение анализируемых образцов в гетерофазные системы) был использован для определения активных компонентов некоторых фармацевтических препаратов при проведении контроля их качества.

### **Замечания по диссертационной работе:**

Обзор литературы включает краткий раздел (2.1.2, стр. 13), посвященный особенностям количественного анализа в случае нелинейности градуировочных зависимостей. Однако в современной литературе число примеров таких зависимостей достаточно велико, что «провоцирует» пожелание сформулировать какие-то общие закономерности о характере аналитических задач, при решении которых приходится иметь дело с подобными нелинейными градуировочными зависимостями;

Остаются неясными посылки, использованные авторами работы [47] при выводе формулы (2.22), стр. 28. Неясно, как при использовании только одной стандартной добавки (т.е. по результатам анализа только двух образцов) проводят вычисление коэффициента корреляции, который в этом случае должен быть тождественно равен единице;

В разделе 3.10 (стр. 44) описано приготовление нескольких двухкомпонентных тест-смесей. Весьма желательно было бы дополнить его комментариями, в каких случаях автор рекомендует использовать ту или иную тест-смесь;

Можно ли распространить рекомендации по определению концентрации моноэтаноламина в водных растворах (раздел 4.3, стр. 59) на другие азотсодержащие соединения. Известны ли примеры (в том числе и из литературы), когда для какого-либо из компонентов водных растворов градуировка оказывалась линейной, тогда как для остальных – нет;

В разделах 4.3.1 (стр. 62-64) и 4.6 (стр. 73) описаны подпрограммы для количественного анализа методом последовательных стандартных добавок с использованием достаточно редко используемого программного обеспечения

MAPLE (версия 14). Можно ли трансформировать приведенные программы для более «привычных» операционных сред EXCEL, PASCAL или BASIC?

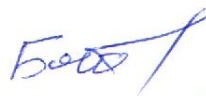
Замечания носят рекомендательный характер и могут быть учтены автором в дальнейших публикациях по теме исследования.

### **Заключение**

Рассматриваемую работу можно считать оригинальным исследованием, выполненным автором самостоятельно на достаточно высоком научном уровне. Работа написана в хорошем стиле, стиль изложения доказательный. Текст диссертации содержит достаточное количество экспериментальных данных, включает необходимые пояснения, рисунки, примеры и вычисления. Основные этапы работы, выводы и результаты адекватно представлены в автореферате, который, следовательно, соответствует основному содержанию диссертации. Таким образом, диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, и соответствует, на наш взгляд, пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Морозова Татьяна Евгеньевна, заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия».

Отзыв на диссертацию Т.Е. Морозовой и автореферат обсужден на заседании института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН «\_10\_»\_сентября\_2014 г., протокол №\_28-5/2014-1.

Председатель Секции



Член-корр. РАН

Л.Б. Бойнович

Секретарь Секции



Д.А. Попов

Отзыв составлен:

зав. лабораторией физико-химических основ хроматографии

и хромато-масс-спектрометрии, д.х.н. А.К. Буряком

