

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
**на диссертацию Барановской Василисы Борисовны**  
**«Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии**  
**высокоочищенных веществ и возвратного металлосодержащего сырья»,**  
**представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по**  
**специальности 02.00.02 – аналитическая химия**

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время существенное внимание уделяется разработке надежных современных методов анализа промышленных материалов, в значительной степени определяющих качество выпускаемой продукции. Акцентируется внимание на разработке методик анализа на основе масс-спектрометрии, атомно-эмиссионной и рентгенофлуоресцентной спектрометрии, позволяющих осуществлять одновременное определение макро-и микрокомпонентов в промышленных пробах. Несмотря на интенсивные исследования, которые проводятся в этой области аналитической химии, многие вопросы, связанные с особенностями анализа таких объектов, как высокоочищенные материалы или возвратное металлосодержащее сырье настоятельно требуют комплексного решения, существенной модернизации аналитических методик для повышения чувствительности и расширения перечня определяемых компонентов. При анализе высокоочищенных материалов для установления их чистоты повышаются требования к чувствительности определения микро- и нанопримесей с необходимой достоверностью и метрологическими характеристиками. Поскольку возвратное металлосодержащее сырье неоднородно по составу, может содержать в широком диапазоне ценные и сопутствующие компоненты, аналитические методики, используемые для его анализа, должны обеспечивать высокую точность определения целевых компонентов и экспрессность анализа.

Вышеизложенное определяет **актуальность** темы исследования, а также **научную и практическую значимость** диссертации Барановской В.Б., посвященной совершенствованию и комбинированию современных методов анализа с целью достижения синергетического эффекта при оценке качества высокоочищенных веществ на основе редких и благородных металлов и возвратного металлосодержащего сырья.

Для достижения поставленной цели автором были поставлены и успешно решены задачи по разработке общего подхода к методологии комбинирования методов аналитической химии высокоочищенных веществ и металлосодержащего возвратного сырья для расширения числа определяемых компонентов, сопоставления результатов анализа, полученных различными методами, выбора метода анализа, обеспечивающего более точные результаты в процессе аналитического контроля объектов исследования; созданию стандартных образцов простых высокоочищенных веществ как прообразов элементов и «индивидуальных молей» для обеспечения метрологической прослеживаемости в анализе

и контроле правильности анализа; созданию комплекса методик анализа с использованием комбинирования взаимодополняющих методов в области аналитического контроля высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья.

**Научная новизна** диссертации обусловлена рядом позиций и сомнения не вызывает. Предложен новый подход к анализу высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья, позволяющий расширить перечень с высокой точностью и надежностью определяемых компонентов, основанный на комбинировании методов анализа с различными аналитическими возможностями и процедуры пробоподготовки. Разработана методология создания стандартных образцов высокочистых веществ, как прообразов «индивидуальных молей», обеспечивающая метрологическую прослеживаемость, и разработан комплект стандартных образцов высокочистых веществ. Предложена методика оценки суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в стандартных образцах при комбинировании рентгенофлуоресцентных, атомно-эмиссионных и масс-спектральных методов анализа. Обобщена информация о синергетическом эффекте комбинирования различных методов анализа высокочистых веществ и возвратного сырья.

**О теоретической и практической значимости** свидетельствуют применение на практике методологии комбинирования методов анализа, результаты метрологической аттестации комплекса методик и индивидуальных методов анализа, применение комплекта стандартных образцов высокочистых веществ и материалов для достижения метрологической прослеживаемости результатов анализа стандартных образцов с помощью комбинации разработанных спектральных и масс-спектральных методов анализа. Разработанные в рамках диссертации методики прошли широкую апробацию, использованы в межлабораторных сличениях и арбитражных процедурах и внедрены в аналитическую практику ряда аналитических центров и лабораторий.

Диссертация Барановской В.Б. изложена на 330 страницах текста, содержит 48 рисунков и 77 таблиц. Она включает введение, обзор литературных источников, главу с описанием методологических подходов к комбинированному анализу, две главы, включающие результаты экспериментальных исследований, заключение, выводы, список литературы с библиографическим описанием 168 работ отечественных и зарубежных авторов и 4 приложения, представленные в виде отдельного тома.

Во **Введении** обоснованы актуальность выбранной темы исследования, цели и задачи исследования, положения, составляющие научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту. Кратко охарактеризован общий методологический подход к исследованию, структура диссертации, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

**Глава 1 «Современная аналитическая химия редких и благородных металлов – возможности, ограничения и перспективы развития»** содержит обзор литературных источников в области применения современных методов анализа исследуемых объектов. Проведен критический анализ достигнутых характеристик, выделены решенные и нерешенные аналитические задачи. Особенное внимание было уделено основным этапам создания методов анализа сырья и материалов на основе редких и благородных металлов, описанию широкого перечня стандартизованных методов анализа, показано, что во многих методиках оперативный контроль точности не предусмотрен. Приведена концепция дальнейшего развития исследований в области анализа чистых редких и благородных металлов и вторичного сырья. Показано, что альтернативой применяемым в настоящее время традиционным химическим и физико-химическим методам определения небольшого количества элементов в отдельных объектах является развитие современных многоэлементных методов анализа, способных обеспечить высокую точность, чувствительность, универсальность и метрологическую прослеживаемость. Подчеркнуто, что наиболее перспективными методами анализа высокочистых веществ и вторичного сырья на основе редких и благородных металлов являются атомно-спектральные и масс-спектральные методы, характеризующиеся низкими пределами обнаружения, широким диапазоном определяемых содержаний, экспрессностью и надежностью. Показано, что при анализе возвратного металлосодержащего сырья, содержащего благородные, цветные и редкие металлы, необходимо учитывать многокомпонентность, неоднородность объектов анализа, что усложняет стадию пробоподготовки. Следует отметить умение диссертанта выполнять критический анализ большого числа литературных источников - обзор характеризуется глубиной и высокой степенью обобщения. Проведенный анализ позволил Барановской В.Б. обосновать актуальность темы исследования и наметить перспективу для создания общего методологического подхода к комбинированию методов анализа, приводящего к синергетическому эффекту в аналитическом контроле высокочистых веществ и вторичного металлосодержащего сырья

**Глава 2 «Метрологический подход к комбинированию методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья»** включает описание общего оригинального подхода к комбинированию аналитических методов, выбору объектов исследования. Рассмотрены возможности определения примесного состава чистых веществ, учитывающих как «фундаментальную», так и «целевую» диагностику чистоты с учетом содержания в нем примесей, влияющих на свойства материалов. Показано, что для определения полного примесного состава высокочистых веществ необходимо использовать методы анализа, обеспечивающие определение максимального количества элементов на чрезвычайно низком уровне.

Подходы к определению ценных, сопутствующих и токсичных элементов в возвратном металлосодержащем сырье существенно отличаются от анализа высокочистых материалов, поскольку такие пробы неоднородны и имеют переменный состав. Но и в этом случае для аналитического контроля требуется применение нескольких взаимодополняющих методов. Описан подход к комбинированию методов анализа и пробоподготовки, обеспечивающих синергетический эффект. Предварительно выбраны аналитические методы для последующего комбинирования с учетом универсальности, экспрессности, многоэлементности, чувствительности и точности. Оценена потенциальная возможность аналитических методов, ограничений и потенциальных источников погрешностей при их применении.

**Глава 3 «Создание стандартных образцов простых высокочистых веществ как прообразов элементов Периодической системы и «индивидуальных молей с целью обеспечения метрологической прослеживаемости и контроля правильности результатов»** включает научное обоснование использования высокочистых веществ в качестве эталонов при установлении метрологической прослеживаемости. Для подтверждения предложенной автором концепции были выбраны химически чистые вещества и материалы, которые были предварительно охарактеризованы и оценены по чистоте. На следующем этапе осуществлялось определение полного примесного состава и проведение межлабораторного эксперимента, аттестация проб по суммарной химической чистоте. Межлабораторная аттестация состава высокочистых веществ по примесному составу позволила составить паспорта стандартных образцов. Следует отметить большой объем экспериментальных исследований, выполненных Барановской В.Б. при аттестации примесного состава образцов, применение различных взаимодополняющих методов анализа, что привело к достижению суммарного синергетического эффекта в цепочке прослеживаемости результатов химического анализа.

**В Главе 4 «Комбинированные методики анализа высокочистых веществ на основе редких металлов и металлосодержащего возвратного сырья с улучшенными метрологическими характеристиками»** содержит описание требований к методикам анализа высокочистых веществ и материалов, возвратного металлосодержащего сырья, позволяющим осуществление анализа с высокой точностью. Такие комбинированные методики были разделены на 3 группы, при разработке которых акцентировались главные требования в зависимости от решаемой аналитической задачи. Подробно описаны методы, используемые в аналитическом контроле, приведены экспериментальные данные проверки правильности определения целевых компонентов. В заключении по Главе акцентировано внимание на применении комбинированных методик при решении конкретных практических задач в различных лабораториях и испытательных центрах РФ.

Диссертация заканчивается «**Заключением и основными выводами**», в которых обоснован новый метрологический подход к аналитическому контролю высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья на основе редких и благородных металлов, основанный на рациональном комбинировании взаимодополняющих методов, позволяющий существенно расширить перечень определяемых компонентов, повысить точность определения отдельных компонентов вследствие использования преимуществ атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, масс-спектральных и рентгенофлуоресцентных методов анализа и способов пробоподготовки, описана методология создания 40 стандартных образцов высокочистых веществ и материалов как прообразов «индивидуальных молей», аттестован комплекс индивидуальных и комбинированных методик анализа, установлен синергетический эффект комбинирования различных методов анализа высокочистых веществ и возвратного сырья и даны перспективы развития тематики исследований для других веществ и материалов.

**Выводы обоснованы**, логичны и представляются **достоверными**.

Автореферат отражает содержание диссертации.

Характеризуя диссертацию Барановской В.Б. в целом, необходимо отметить, что это законченная научная работа, в которой развит перспективный методологический подход к анализу высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья, систематизирована информация о синергетическом эффекте комбинирования различных методов анализа для каждого из исследуемых объектов, свидетельствующая о повышении точности анализа, расширении перечня определяемых компонентов. Вместе с тем, к работе имеется ряд непринципиальных замечаний, не влияющих на общую положительную оценку.

1. Поскольку пробоподготовка включает совокупность операций по превращению пробы в подходящую для анализа форму, концентрирование, разделение и маскирование мешающих компонентов, поэтому в предложении (стр. 296) «... гармонично связанных с ними способов пробоподготовки, разделения и концентрирования» два последних термина являются лишними.
2. Не совсем понятно заключение, сделанное по результатам анализа золошлаков об их экологической безопасности.
3. При аттестации комбинированных методик анализа, разработанных автором, применяются различные способы контроля правильности. Какие из этих способов можно рекомендовать для определения всех целевых компонентов в отсутствие стандартных образцов?

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления о работе. Материалы диссертации прошли апробацию на многочисленных конференциях и знакомы научной общественности. Результаты исследований опубликованы в 27 статьях в научных

журналах, рекомендованных ВАК, 64 тезиса докладов в материалах конференций, семинаров, симпозиумов, получено 4 патента РФ на изобретения. Диссертация отвечает паспорту специальности «аналитическая химия» по формуле и областям исследований (п.п. 2,4,6,18,19).

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Барановской В.Б. «Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья» полностью соответствует требованиям п.п. 9 - 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к докторским диссертациям, как **научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований создан, исследован, развит и реализован новый методологический подход в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физико-химических методов анализа и его метрологического обеспечения, имеющее важное хозяйственное значение.** Автор диссертационной работы, Барановская Василиса Борисовна, несомненно, достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент,  
профессор кафедры химии  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования  
«Липецкий государственный  
технический университет»,  
доктор химических наук  
(02.00.02 – Аналитическая химия),

профессор



Ермолаева Татьяна Николаевна

08.02.2017 г  
г. Липецк, 398600, ул. Московская, 30  
тел. (4742)328131  
e-mail: etn@stu.lipetsk.ru

Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю  
Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ  
Алексеева Л. А.

### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Барановской Василисы Борисовны на тему  
**«Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии  
 высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья»**  
 представленной на соискание ученой степени доктора химических наук  
 по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Ермолаева Татьяна Николаевна</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02- Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет»
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый индекс, адрес	398600, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30
Телефон	+7 (4742) 32-81-31
Адрес электронной почты	<a href="mailto:etn@stu.lipetsk.ru">etn@stu.lipetsk.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Якубенко Е.В., Микроволновая подготовка для определения Si, P, V, Cr, Vn, Ni, Cu, W методом АЭС ИСП в конструкционных сталях / Якубенко Е.В., Войткова З.А., Черникова И.И., <b>Ермолаева Т.Н.</b> // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2014.-Т.80, № 1. - С. 12-15.</li> <li>2. Якубенко Е.В. Микроволновая пробоподготовка огнеупоров и огнеупорного сырья для определения оксидов магния, алюминия, кремния, кальция и железа (III) методом АЭС ИСП / Якубенко Е.В., Войткова З.А., <b>Ермолаева Т.Н.</b> // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2014. - Т.80, № 3. - С. 15-19.</li> <li>3. Якубенко Е.В. Изучение особенностей градуировки по растворам в многоэлементном анализе конструкционных сталей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и электроразрядным пробоотбором / Якубенко Е.В., Войткова З.А., <b>Ермолаева Т.Н.</b>// Заводская лаборатория. Диагностика материалов . - 2014. - Т.80, № 10. - С. 7-11.</li> <li>4. Смирнова Е.В. Атомно-асорбционное определение мышьяка в виде летучих гидридов в промышленных и природных материалах / Смирнова Е.В., Сидоренко Е. К, <b>Ермолаева Т.Н.</b> // Вестник ВГУ. Серия Химия, Биология. Фармация.- 2012. - №2. - С. 97-100.</li> </ol>


5. **Ермолаева, Т.Н.** Пьезокварцевые сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками - формирование распознающего слоя на поверхности электрода сенсора / Т.Н. Ермолаева, В.Н. Чернышова, Е.В. Чеснокова, О.И. Бессонов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 151-167.
6. **Ермолаева Т.Н.** Микро- и наночастицы полимеров с молекулярными отпечатками – синтез, характеристика и применение в пьезокварцевых сенсорах / Ермолаева Т.Н., Чернышова В.Н., Бессонов О.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2015. - Т.15, №3. - С. 345 - 365.
7. Karaseva, N. Piezoelectric sensors using molecularly imprinted nanospheres for the detection of antibiotics / N. Karaseva, **T. Ermolaeva**, B. Mizai-koff // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 225. – P. 199-208;
8. Karaseva, N.A. Piezoelectric immunosensors for the detection of individual antibiotics and the total content of penicillin antibiotics in foodstuffs / N.A. Karaseva, **T.N. Ermolaeva** // Talanta. – 2014. – V. 120. – P. 312-317;
9. Karaseva, N. A regenerable piezoelectric immunosensor on the basis of electropolymerized polypyrrole for highly selective detection of staphylococcal enterotoxin A in foodstuffs / N. Karaseva, **T. Ermolaeva** // Microchimica Acta. – 2015. – V. 182, № 7-8. – P. 1329-1335;
10. Karaseva N.A. Piezoelectric immunosensor for the detection of chloramphenicol in food / Karaseva N.A., **Ermolaeva T.N.** // Talanta. – 2012. – V. 93. – P. 44-48.

Верно



Профессор кафедры химии  
ФГБОУ ВО «ЛГТУ»  
д.х.н. Т.Н. Ермолаева

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «Липецкий государственный  
технический университет, к.т.н.

 Кузенков С.Е.