

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію *Арабаджи Михайла В'ячеславовича* «Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку, свинцю, кадмію і селену в біологічних рідинах та продуктах харчування за допомогою атомізатора графітова втулка-фільтр з вугільною ниткою-колектором», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія

Дисертаційна робота Арабаджи М.В. присвячена усуненню недоліків атомізаторів типу «Графіт» з поздовжнім нагріванням і розробці нових методик прямого визначення ряду елементів методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС) у складних біологічних рідинах і продуктах харчування.

**1. Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними або галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Загальна характеристика роботи.**

Серед сучасних методів визначення Cu, Zn, Pb, Cd та Se у різноманітних об'єктах найбільшого значення має атомно-абсорбційна спектроскопія, зокрема її електротермічний варіант (ЕТААС). При аналізі складних об'єктів таких як біологічні рідини і харчові продукти, безпосереднє їх визначення методом ЕТААС неможливе, тому потребується пробопідготовка. Саме пробопідготовка є найбільш тривалою стадією аналізу, яка і вносить найбільшу похибку у його результати. Виключення стадії пробопідготовки при аналізі складних об'єктів дозволить не тільки зробити визначення більш експресним, але і забезпечити покращення метрологічних параметрів методик аналізу. Це може відіграти важливу роль у клінічних дослідженнях, при аналізі біологічних рідин (сеча, кров, плазма і сироватка, слина, жіноче молоко, тощо), а також при аналізі харчових продуктів. Тому пошук альтернатив, які б дозволили виключити стадію пробопідготовки при визначенні Cu, Zn, Pb, Cd та Se методом ЕТААС, є актуальним завданням аналітичної хімії. Саме на його вирішення і направлена дисертаційна робота Арабаджи М.В.

Автором запропоновано використання графітової втулки-фільтру (ГВФ) з вугільною ниткою колектором (ВНК), які у поєднанні з використанням універсального хімічного модифікатора (суміш нітратів Mg і Pd) дозволили безпосередньо визначати Cu, Zn, Pb, Cd та Se у складних об'єктах методом ЕТААС. Це забезпечується ефективним включення стадії озолення (піролізу) для видалення компонентів матриці аналізованого зразка, перед стадією атомізації, без втрати аналіту. Більше того, значно (у 2-2,5 рази) підвищується чутливість визначення цих елементів методом ЕТААС. Запропонована автором альтернатива є простою у реалізації.

У своїй роботі автор провів комплексне і систематичне дослідження по вивченню можливості використання ГВФ з ВНК для прямого визначення Cu, Zn, Pb, Cd та Se методом ЕТААС, від моделювання процесів у графітовій піщі – до розробки і апробації методик визначення цих елементів у реальних складних зразках.



Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до наукової теми № 146 «Атомно-абсорбційне визначення деяких мікроелементів у біологічних рідинах за допомогою атомізатору "графітова втулка-фільтр"» (2015-2018 р, номер державної реєстрації 0115/U001724).

Дисертація складається із вступу, 4 розділів та списку використаних джерел, який налічує 138 посилань, а також 1 додатку – список публікацій здобувача. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 119 сторінок друкованого тексту, вона містить 48 рисунків і 16 таблиць.

**Перший розділ** дисертації (ЕТААС при визначенні Pb, Cd, Se, Zn і Cu в біологічних рідинах, деяких харчових продуктах та природних водах (огляд літератури) присвячений вивченню поширення досліджуваних елементів у біологічних рідинах, природних об'єктах і продуктах харчування, характеристики відомих підходів і методів прямого визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu у біологічних рідинах, опису характеристик ГВФ та її використання при аналізі складних об'єктів, у т.ч. вплив ГВФ на чутливість методу ЕТААС.

На основі огляду літератури обґрунтовано мету дисертаційного дослідження.

**Другий розділ** дисертації (Умови експерименту і методика дослідження) присвячений опису постановки експерименту, обладнання і реактивів, які використані у роботі, у т.ч. стандартних зразків, а також приготуванню необхідних градуювальних і допоміжних розчинів.

**Третій розділ** дисертації (Оптимізація операційних параметрів і встановлення характеристик атомізатору «Графіт-2» з ГВФ та ВНК при визначенні Pb, Cd, Se, Zn та Cu в біологічних рідинах і продуктах харчування) присвячений експерименту, який направлений на оптимізацію розмірів і геометричних параметрів ГВФ, моделюванню процесу нагріву електротермічної графітової трубчастої печі та ГВФ в атомізаторі «Графіт-2», а також оптимізації операційних параметрів атомізатора «Графіт-2» при визначенні Pb, Cd, Se, Zn і Cu, у т.ч. з використанням хімічного модифікатора.

Показано, що запропонована модель відображає дані експериментальних досліджень, на основі чого підтверджені недоліки атомізатора «Графіт-2». Оптимізовані параметри роботи атомізатора «Графіт-2» були у подальшому використані при аналізі реальних об'єктів.

Побудовані градуювальні графіки для визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu методом ЕТААС у оптимізованих умовах, проведено оцінку метрологічних параметрів методу.

Окремо проведено вивчення впливу можливих компонентів матриці аналізованого зразка (неорганічні та органічні речовини) і самих досліджуваних об'єктів на пряме визначення елементів методом ЕТААС (у т.ч. неселективне поглинання) і показано, що поєднання ГВФ з ВНК та хімічним модифікатором (крім визначення Cu, для якого не потребується модифікатор) дозволяє усунути вплив неорганічних компонентів до  $1,5 \text{ г/дм}^3$ , а деяких органічних – аж до  $200 \text{ г/дм}^3$ . Це стало основою розробки методик прямого визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu у біологічних рідинах і продуктах харчування методом ЕТААС.



**П'ятий розділ** дисертації (Аналіз крові, сечі, слини, грудного молока, вин, природних вод, рослинних жирів і олій) присвячений розробці і апробації методик прямого визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu методом ЕТААС, включаючи аналіз стандартних зразків. Результати визначення елементів запропонованою методикою, з використанням градувальних графіків і методом добавок, були порівняні і підтверджено задовільні метрологічні характеристики розроблених методик визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu методом ЕТААС з використанням ГВФ з ВНК та хімічного модифікатора. При визначенні Se у реальних зразках, одержані дані методом ЕТААС порівнювались з даними визначення Se гідридним методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Правильність запропонованих методик підтверджені аналізом стандартних зразків, зокрема, сироватки крові та сечі (Seronorm<sup>TM</sup> Trace Elements Serum L-1 та Seronorm<sup>TM</sup> Trace Elements Urine L-1), а також вод (Standard Reference Material<sup>®</sup> 1643f – Trace Elements in Water).

## **2. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукова новизна одержаних результатів.**

Застосування стандартних зразків у поєднанні з коректним плануванням і виконанням експерименту за допомогою сучасних методів дослідження, порівняння одержаних даних і широка апробація результатів роботи на наукових конференціях різних рівнів забезпечують обґрунтованість наукових положень і висновків, які представлені у дисертаційній роботі Арабаджи М.В.

Всі експериментальні дані одержані в результаті систематичного виконання експерименту, з використанням сучасного обладнання, статистично оброблені, тому їх достовірність не викликає сумніву.

Узагальнення одержаних результатів з урахуванням наукової новизни дозволяє стверджувати, що у дисертаційній роботі Арабаджи М.В. вирішено актуальне аналітичне завдання – розробка методик прямого визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu у біологічних рідинах і продуктах харчування методом ЕТААС на основі використання ГВФ з ВНК та хімічного модифікатора. Це сприяє підвищенню експресності проведення аналізів, а також покращенню метрологічних параметрів методик, у т.ч. підвищення чутливості.

Здобувачем вперше:

- встановлені характеристики поздовжньо нагріваємої графітової трубчастої печі атомізатора «Графіт-2», в тому числі з ГВФ і ВНК, в результаті чого запропоновано модель їх нагріву з урахуванням втрати тепла за рахунок його передачі захисному газу – аргону;

- показано, що неізотермічність (наявність градієнта температури по довжині графітової трубчастої печі) і мала ( $\sim 400^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ) швидкість її нагріву при роботі з атомізаторами типу «Графіт» у порівнянні з прискореним ( $\sim 2000\text{--}3000^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ) і поперечним нагрівом печей для атомізаторів типу HGA, призводить до втрат легколетких елементів, зокрема Pb і Cd, в результаті їх видалення потоком захисного газу з печі на початковому етапі стадії їх атомізації;

- доведено, що для усунення зазначених недоліків атомізатора типу «Графіт» доцільно використовувати ГВФ з ВНК, а випаровування аналіту вести в присутності Pd-Mg ХМ;



- розраховані хіміко-аналітичні характеристики ЕТААС визначення Cd, Pb, Cu, Se і Zn при їх випаровуванні з поверхні ГВФ і ВНК, в т.ч. в присутності в якості ХМ суміші нітратів Pd і Mg.

Новизна дисертаційної роботи підтверджується, також, 1 патентом України на корисну модель.

**3. Повнота викладених основних результатів дисертації у наукових виданнях з урахуванням встановлених вимог. Ідентичність змісту автореферату та основних положень дисертації.**

Результати дисертаційної роботи Арабаджи М.В. достатньо повно висвітлені у наукових працях автора. За матеріалами дисертації опубліковано 7 наукових статей, всі у фахових виданнях (в т.ч. 6 – у журналах, які індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та Web of Science), 13 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій різних рівнів, 1 патент України на корисну модель.

Зміст автореферату дисертації відображає основні положення, які представлені у дисертаційній роботі.

**4. Значущість висновків здобувача для науки та практики, можливі конкретні шляхи використання результатів досліджень.**

Дисертаційна робота має переважно практичне значення, хоча в ній розглянуті і теоретичні аспекти пов'язані з моделюванням процесів нагрівання графітової печі та ГВФ з ВНК. У роботі доведена недостатня ефективність атомізаторів типу «Графіт» при визначенні летких елементів, тому запропоновано використання ГВФ з ВНК у поєднанні з хімічним модифікатором. Це дозволило розробити нові експресні і чутливі методики прямого визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu у біологічних рідинах і продуктах харчування методом ЕТААС, які мають задовільні метрологічні характеристики. Пропоновані автором дисертації методики є конкурентоспроможні і можуть бути впроваджені у аналітичну практику лабораторій, які займаються клінічними дослідженнями (аналіз сечі, крові, плазми і сироватки, слини, жіночого молока, тощо), а також продуктів харчування.

Одержані дані щодо впливу компонентів матриці (неорганічні та органічні компоненти) об'єктів аналізу на пряме визначення Pb, Cd, Se, Zn і Cu методом ЕТААС з використанням ГВФ з ВНК, а також хіміко-аналітичні параметри пропонованого методу можуть бути цікавими як науковцям, так і інженерам які розробляють нові прилади для електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії.

**5. Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи та її оформлення.**

1. На мою думку, об'єкт дослідження сформульований некоректно «...ГВФ з ВНК і універсальним Pd-Mg ХМ, як засіб поліпшення аналітичних характеристик ЕТ ААС методу», адже об'єктом дослідження є процеси і явища, на розгляд яких направлена дисертаційна робота.

2. Певна частина експериментальних даних, які представлені у вигляді рисунків чи таблиць, недостатньо обговорюється у тексті. Це стосується як



аналітичних даних, так результатів визначення вмісту Cu, Zn, Pb, Cd та Se у реальних об'єктах.

3. На мою думку, детально зазначати номери ГОСТів на деякі реагенти і посуд (в т.ч. дистильовану воду) немає потреби, але при цьому вибір поверхнево-активної речовини Triton X-100 автором у тексті не обґрунтований і не вказана її чистота.

4. Для градувальних графіків (рис. 3.10-3.14), на мою думку, слід було додати похибки для коефіцієнтів  $a$  і  $b$ , а також значення  $S_{x,y}$ .

5. Не зрозуміло чому автор досліджував вплив мінеральних речовин лише до концентрації  $1,5 \text{ г/дм}^3$ ? При цьому (табл. 4.3), проводили аналіз мінеральних вод, а вода «Брусницька» має високу мінералізацію. Навіть у висновках п. 5 зазначено, що усувається вплив мінеральних речовин до  $1,5\text{-}2,0 \text{ г/дм}^3$ . Зустрічаються і інші неточності щодо вод. Наприклад, за катіонним складом, калієві води не виділяють (ст. 21), представлені у табл. 1.3 дані по вмісту гідрогенкарбонатів у природних водах ( $7,9 \text{ г/дм}^3$ ) не відповідають дійсності.

6. На рис. 3.25-3.47 представлені профілі атомного і неселективного поглинання для різних елементів. При цьому не обговорюється, як можна ці дані використати на практиці, зокрема, програмуванням часу реєстрації аналітичного сигналу на стадії атомізації. Крім того, на рис. 3.40-3.47 криві 1 і 2 не позначені, що не дозволяє їх розрізнити у чорно-білому варіанті. Автором не обговорюється, чому існує значне неселективне поглинання, адже при визначенні елементів методом ЕТААС була включена стадія озолення.

7. Вважаю, що п. 4.1. (Правила відбору, зберігання і підготовки зразків до аналізу) слід було представити у розділі 2.

8. Зауваження по оформленню дисертаційної роботи:

- рис. 2.1 і 3.1 є однаковими. Крім того, при посиланні на рис. 3.1 (ст. 51) вказується, що це підтвердження експериментальних даних. Яких?

- практично всі великі таблиці, які представлені у роботі, наведені без відповідних розривів і нумерації колонок;

- до лужноземельних металів (ст. 31) віднесені Be і Mg;

- при описі параметрів вимірювань методом ЕТААС, ширина щілини монохроматора представлена у «мм»;

- літ. посилання [4, 5] (ст. 39) представляються як стандарти, але дані літературні джерела не є стандартами;

- у тексті дисертації (ст. 42) є посилання на табл. 3, якої не існує;

- у табл. 4.1 порушено окремі правила представлення експериментальних значень;

- автор до легких елементів відносить і Cu (ст. 54), тоді як сам потім стверджує, що при визначення Cu методом ЕТААС навіть немає необхідності використовувати хімічний модифікатор;

- зустрічаються неточності, невдалі фрази і скорочення, наприклад, російськомовне скорочення «ЭТ ААС», скорочення «т.зв.», «недолік мікроелементів», «організм чоловіка», тощо.

Виказані зауваження не носять систематичний характер і не є принциповими. Вони не стосуються основних положень дисертації і не



зменшують наукової значимості дисертаційної роботи Арабаджи Михайла В'ячеславовича.

**6. Загальний висновок по дисертаційній роботі.**

В цілому, дисертаційна робота Арабаджи М.В. *«Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку, свинцю, кадмію і селену в біологічних рідинах та продуктах харчування за допомогою атомізатора графітова втулка-фільтр з вугільною ниткою-колектором»*, яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія, є завершеним та цілісним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених досліджень, достовірністю отриманих висновків та практичною значимістю **дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо кандидатських дисертацій, зокрема Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року № 567, а її автор, Арабаджи Михайло В'ячеславович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія.**

Офіційний опонент:

Професор кафедри екології та охорони  
навколишнього середовища ДВНЗ  
«Ужгородський національний університет»,  
доктор хімічних наук, доцент



С.М. Сухарев

18.09.2018 р.

Підпис д.х.н. Сухарева С.М. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ «УжНУ»



к.т.н., доц. Мельник О.О.