

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Сидориной Анны Владимировны

«Оптимизация методики определения элементного состава биологических объектов методом РФА СИ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность избранной диссертантом темы. Химические элементы играют важнейшую роль в функционировании живых организмов на всех стадиях развития, поэтому разработка методики количественного анализа биосубстратов, позволяющей фиксировать избыток или недостаток элементов, устанавливать корреляционные связи между ними и т.д., является, несомненно, важной задачей. Биологические материалы вследствие широких вариаций состава и физико-химических свойств представляют собой довольно сложные объекты анализа, к тому же их количество, которое можно отобрать на анализ, часто ограничено. Метод рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) позволяет количественно определять довольно широкий круг элементов в образцах малой массы (10-30 мг) без использования химического разложения пробы, достигая при этом довольно низкие пределы обнаружения. Однако для внедрения РФА СИ в практику анализа биосубстратов необходимо решить ряд общеметодических вопросов: выбрать условия хранения и подготовки проб к анализу, условия возбуждения и измерения характеристического рентгеновского излучения, способ определения концентраций элементов и др. Следует отметить, что число стандартных образцов (СО) биологических материалов довольно ограничено, часто СО малодоступны, что значительно затрудняет разработку методики РФА СИ.

Ценность диссертационной работы Сидориной А.В. заключается в выборе оптимальных условий проведения каждого этапа аналитического процесса при определении элементного состава биологических материалов методом РФА СИ. Разработанная методика может быть использована для определения широкого диапазона концентраций элементов в биологических материалах как растительного, так и животного происхождения, поэтому актуальность диссертационной работы Сидориной А.В. не вызывает сомнений.



Основное содержание работы. Работа состоит из введения, четырех глав, приложения, изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 10 рисунков, список литературы включает 186 наименований, приложение содержит 11 рисунков и 3 таблицы.

Первая глава (с. 12-56) представляет собой довольно объемный обзор литературных источников, в котором показана роль химических элементов в организме человека, приведены примеры взаимодействий и корреляций элементов между собой. Перечислены достоинства и недостатки современных инструментальных методов анализа биологических материалов. Основное внимание в обзоре уделено особенностям применения синхротронного излучения в качестве источника возбуждения в РФА. Рассмотрены способы определения коэффициентов ослабления рентгеновского излучения, значения которых могут быть использованы для выбора адекватных СО, а также для расчета концентраций элементов способом внешнего стандарта с поправками на поглощение. Приведены примеры изменения элементного состава биологических тканей при фиксации в растворе формалина. В конце обзора сформулированы направления и задачи исследования.

Во второй главе диссертации (с. 57-65) описаны условия проведения экспериментов: характеристики экспериментальной станции РФА СИ, подготовка проб и СО к анализу, процедура измерения массовых коэффициентов ослабления и рентгенофлуоресцентных спектров образцов.

Третья глава (с. 65-92) направлена на решение основной задачи диссертационной работы – на оптимизацию методики определения элементного состава биологических объектов методом РФА СИ. В этой главе отражены основные защищаемые положения и научная новизна работы. Сопоставление различных способов нормировки РФА-спектров показало, что наиболее эффективным способом учета вариаций интенсивности СИ является нормировка на площадь пика комптоновского рассеяния. Оригинальными являются результаты определения содержаний элементов в биологических материалах, полученные при использовании стандартных образцов с широкими вариациями

содержаний матричных элементов. Для учета неадекватности матриц анализируемого образца и образца сравнения выбран способ внешнего стандарта с поправкой на поглощение, для реализации которого экспериментально и теоретически оценены массовые коэффициенты ослабления рентгеновского излучения. Эффективность этого способа продемонстрирована с помощью результатов анализа СО печени, рассчитанных относительно СО устрицы, капусты, гранита, почвы. Предложенный способ определения концентраций позволяет оценить содержания определяемых элементов даже в условиях отсутствия СО с адекватной матрицей, что является важным преимуществом предлагаемой методики.

Несомненный интерес для аналитика представляют результаты, полученные при исследовании изменений элементного состава образцов биологических тканей при хранении в растворе формалина. Условия отбора и хранения проб являются важными этапами анализа и одним из основных источников погрешностей. В работе показано, что для получения достоверных результатов необходимо, чтобы отбор пробы не включал фиксацию формалином, которая приводит к уменьшению концентраций большинства элементов.

В четвертой главе (с. 93-109) приведены некоторые метрологические характеристики методики РФА СИ и примеры ее практического применения. Результаты определения элементного состава разных частей шиповника интерпретированы с учетом места произрастания и техногенной нагрузки. Практическую значимость работы представляют полученные с помощью методики РФА СИ межэлементные корреляционные связи в тканях организма экспериментальных крыс с алиментарным ожирением. Предлагаемый подход может быть применен при изучении различных заболеваний, связанных с нарушением обменных процессов.

Научные результаты, представленные в диссертации, являются новыми, их достоверность и практическая значимость не вызывают сомнения.

В качестве замечаний и предложений к работе можно отметить следующее:

1. В литературном обзоре желательно было бы прокомментировать данные, представленные в табл. 1 (с. 19). Создается впечатление, что некоторые ссылки в этой таблице ([39-41]) не соответствуют списку литературы.

2. Из текста диссертации неясно, почему для образцов почв и шиповника, а также для измерения массовых коэффициентов ослабления (μ) выбрана энергия возбуждения 23 кэВ, а для биологических тканей – 18 кэВ. Также неясно, почему для измерения μ использовались стандартные образцы разной поверхностной плотности (0.060-0.125 г/см²). Для интерпретации результатов было бы полезно для разных составов матриц оценить и привести значения поверхностной плотности излучателя, соответствующей критерию «толстого» и «тонкого» излучающего слоя для аналитических линий определяемых элементов.

3. В разделе 3.1 (с. 65-68) сопоставлены два способа нормировки площади пиков элементов – на величину силы тока и на площадь пика комптоновского рассеяния, но в этом пункте ничего не сказано о нормировке спектров на сигнал от внешнего монитора (п. 3.3.3.). Рассчитывали ли для последнего способа нормировки погрешность регистрации спектров, которая приведена для других способов нормировки в табл. 3?

4. При сравнении результатов РФА с аттестованными значениями концентраций в СО корректнее приводить доверительный интервал, а не стандартное отклонение (SD). Неясно, как рассчитывали стандартное отклонение найденных концентраций «на основе стандартных отклонений площадей пиков определяемых элементов и стандартных отклонений величин концентраций используемого внешнего стандарта». Желательно было бы привести формулу расчета SD .

5. В выводах и научной новизне работы говорится, что «обоснованы методические подходы для определения K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr методом РФА-СИ», однако в тексте диссертации отсутствуют

результаты определения ванадия (V). В образцах почв и шиповника приведены результаты определения свинца (Pb), но этот элемент не указан в списке аналитов.

6. Встречаются не совсем удачные выражения: «анализируемый элемент» (правильнее – «определяемый элемент»). «РФА анализ» (просто РФА или метод РФА), ток (сила тока), токсический элемент (токсичный элемент).

Высказанные замечания не снижают общего положительного мнения о диссертационной работе Сидориной А.В. и не затрагивают существа выносимых на защиту положений. В целом, диссертация представляет собой объемное законченное научное исследование, в котором решена актуальная проблема, имеющая существенное значение в области аналитической химии, – разработаны и оптимизированы методические подходы, которые позволили расширить возможности метода РФА СИ при исследовании разнообразных по составу биологических объектов.

Автореферат диссертации полностью соответствует ее основным положениям. Основные результаты опубликованы в 6 рецензируемых журналах и обсуждены на 8 конференциях различного уровня.

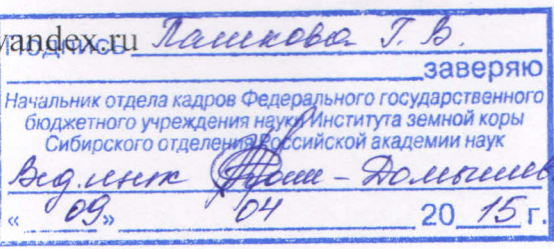
Рассмотренная диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, а ее автор, Сидорина Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Научный сотрудник
Аналитического центра
Института земной коры СО РАН,
Кандидат химических наук

664033, г. Иркутск,
ул. Лермонтова, 128
Тел. (3952)42-61-56

Эл. адрес: pashkova.gv@yandex.ru

9 апреля 2015 г.



Пашкова Т. В.
завещаю
Начальник отдела кадров Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института земной коры
Сибирского отделения Российской академии наук
«09» 04 2015 г.

Пашкова Галина
Валерьевна

