

УТВЕРЖДАЮ:
ВРИО директора
ФГБУН Институт геохимии
и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
(ГЕОХИ РАН),
д.х.н., член-корреспондент РАН

Хамизов Р.Х.

ноября 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) о диссертационной работе
Губина Александра Сергеевича

«Новые схемы концентрирования и определения фенола, нитро-, хлор- и
алкилфенолов в объектах окружающей среды (вода, почвы, донные отложения,
рыбы)», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

На отзыв представлена диссертация, состоящая из введения, 6 глав,
заключения, списка литературы (543 наименования), 14 приложений. Работа
изложена на 547 страницах, содержит 194 рисунка и 100 таблиц.

Актуальность работы

Расширение круга экологических задач и повышение требований к уровню
их решения требует значительного роста объема и качества необходимой
аналитической информации. Это становится возможным только при условии
повышения эффективности используемых аналитических схем: увеличения
числа определяемых компонентов и исследуемых объектов, улучшения
метрологических характеристик и надежности получаемых результатов,
упрощения и ускорения анализа.

Значительную роль в создании новых схем анализа играет подготовка проб
к определению, включающая концентрирование микрокомпонентов. Среди
перспективных сорбентов для целей экологического мониторинга привлекают
особое внимание высокодисперсные (наноразмерные) магнитные материалы -

простые в применении, нетоксичные, дешевые, обеспечивающие отделение, концентрирование и последующее определение следовых количеств экотоксикантов различными методами. Развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов, составляют актуальность темы работы, практические результаты которой важны, в частности, для определения экотоксикантов из числа приоритетных загрязнителей - соединений класса фенолов.

Научная новизна работы

В работе А.С.Губина предложен комплекс методологических решений, включающий:

способы получения и исследования сорбционных материалов с магнитными свойствами, основанные на синтезе и направленном модифицировании поверхности наноразмерного магнетита полимерами и ионными жидкостями, а также получении композитов;

оригинальные конструкции патронов с сорбентами для он-лайн концентрирования, в том числе автоматизированного;

комбинированные схемы концентрирования, включающие совместное диспергирование твердых проб и сорбентов;

аналитические схемы определения следовых количеств фенолов различной природы в сложных природных объектах (речные и грунтовые воды, почвы, донные отложения, биологические объекты), основанные на сорбционном концентрировании фенолов в сочетании с их определением методами ГХ-МС, капиллярного электрофореза и спектрометрии.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования предложенных и апробированных подходов в массовом экоаналитическом контроле содержаний токсичных компонентов в объектах окружающей среды. Перспективность применения новых технических решений в анализе подтверждена экспериментально, а также патентами РФ. Разработанные схемы анализа оценены с точки зрения областей применения и охарактеризованы метрологически. Их эффективность при решении практических задач проиллюстрирована на примере определения фенолов, их производных и сопутствующих органических веществ в природных и сточных водах, почвах, донных отложениях, биобъектах, отобранных в различных природных условиях: на полигонах ТКО, вблизи водохранилищ, в районах выращивания сельхозкультур. Концентрации токсикантов в анализируемых объектах находились в диапазоне от нг/кг (нг/л) до десятков мкг/л (мкг/кг).

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулирована основная цель и задачи исследования, научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** суммированы публикации с применением международных баз (sciencedirect.com, link.springer.com, onlinelibrary.wiley.com) о применении сорбентов различной природы (природных и искусственных материалов на основе углерода, глин, а также полимерных и магнитных сорбентов) для сорбции фенолов с глубиной поиска 5 лет (2017– 2022 гг.). Такой подход не вполне оправдан, поскольку привел, с одной стороны, к огромному объему цитирования частных работ, а с другой - к тому, что в поле зрения автора не попали обзоры по способам получения магнитных сорбентов, методам их исследования и применения, а также работы отечественных ученых, опубликованные в наших ведущих журналах.

Вторая глава посвящена разработке способов синтеза магнитных сорбентов, выполненной автором на основе литературного поиска. По его результатам установлены (с.190) известные коммерческие сорбенты, наиболее широко применяющиеся для сорбции фенолов: сверхсшитые и молекулярно импринтированные полимеры (однако в литобзоре (табл 10) данных о коммерческих сорбентах на основе МИП нет), а также модифицирующие агенты, эффективные для извлечения фенолов (ионные жидкости и гуминовые кислоты). Ссылок (литературных или собственных) на условия синтеза в главе нет; при этом следует отметить, что во всех случаях в качестве исходного материала для модифицирования автор использует $\text{Fe}_3\text{O}_4@OA$, а не Fe_3O_4 , что несколько меняет схему синтеза.

В главе нарушена логика изложения: описан в общем виде синтез сорбентов и способы исследования сорбционных свойств, а затем обоснован выбор сорбентов, выполненный на основе литературного поиска. Соответствующие пункты 2.18. (Обоснование выбора сорбентов для синтеза) и 2.19. (Применение матричного твердофазного диспергирования) целесообразно было бы поместить в литературный обзор и совместить с формулированием задач исследования.

В **третьей главе** приведены результаты изучения свойств полученных материалов и варианты осуществления сорбции. С использованием широкого спектра инструментальных методов получены данные о размерах и форме частиц, площади поверхности, данные об их элементном составе, а также о магнитных свойствах.

Исследование сорбционных свойств (кинетики сорбции, сорбционной способности, селективности) полученных материалов позволило оценить перспективность условий проведения концентрирования в статических и

динамических условиях. Суммированы в таблицах преимущества и ограничения синтезированных материалов; оценена их эффективность по отношению к различным типам фенолов с точки зрения наибольшей сорбционной способности ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ИЖ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ГК}$) или избирательности ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{МИП}$). Оценка эффективности сорбционного концентрирования проведена на примере воды (состав не указан), в которую добавляли смесь 10 фенолов; во всех случаях отмечены влияния матрицы на сорбционные свойства и инструментальное определение. Выполненное сравнение сорбционных характеристик рассмотренных сорбентов и приведенных известных аналогов (табл. 52) показало их сходство, но оставлено автором без комментариев.

Глава 4 озаглавлена «Применение магнитных свойств сорбентов в он-лайн системах твердофазной микроэкстракции». В рассматриваемом случае исключается важное достоинство магнитных сорбентов – простота их отделения от больших объемов раствора без фильтрования, а магнитные свойства используются исключительно для удерживания сорбента в колонке в требуемом положении. При этом слой высокодисперсных частиц создает значительное противодавление и снижает скорость пропускания раствора. Остаются и проблемы с формированием однородного слоя. Решению этих вопросов автор уделяет большое внимание. Данная часть работы наиболее оригинальна: в ней изложены подходы к разработке высокоэффективных проточных он-лайн систем для динамического концентрирования с интеграцией в такие системы концентрирующих патронов. Предложено несколько систем, которые могут быть применены не только для концентрирования фенолов, но и в других схемах анализа с использованием магнитных сорбентов.

Пятая глава посвящена применению магнитных сорбентов для матричного твердофазного диспергирования, предполагающего использование модифицированных материалов при совместном измельчении пробы и сорбента. На примере определения ВРА в донных отложениях и тканях рыб продемонстрированы возможности сочетания диспергирования матрицы с автоматическим концентрированием аналита материалом состава $\text{BuImCO}_2\text{-GO-CO-NH-Fe}_3\text{O}_4$ из гептанового раствора и последующим ГХ-МС определением.

Лишними выглядят в главе раздела «Обсуждение результатов» перечисление оборудования и реактивов, описание операций отбора проб, пробоподготовки и другие экспериментальные детали.

В шестой, наиболее объемной экспериментальной главе и **Приложении** приведены многочисленные результаты определения фенолов в модельных образцах и реальных объектах с применением предварительного концентрирования синтезированными автором магнитными сорбентами. В зависимости от свойств аналита, сорбента и объекта анализа обосновано применение методов спектрофотометрии, капиллярного электрофореза и газовой хроматографии – масс-спектрометрии. Установлены аналитические

характеристики предлагаемых способов определения и степень матричных влияний при анализе сложных объектов.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования природоохранными организациями, организациями Роспотребнадзора, научно-исследовательскими лабораториями, специализирующимися в области контроля состояния окружающей среды, мониторинга водных объектов. Методики получения сорбентов с магнитными свойствами могут быть включены в учебный лабораторный практикум университетов и технологических вузов. Особый интерес представляют предложенные соискателем установки для автоматических/полуавтоматических процедур проведения концентрирования аналитов различной природы из матриц сложного состава.

Замечания и вопросы по диссертации:

1. Предметом работы является получение и использование сорбентов с магнитными свойствами; наверное, это следовало отразить в названии.

Представляется излишним детальное рассмотрение в литобзоре всех существующих типов сорбентов для извлечения фенолов. Значительно большее внимание следовало уделить методам получения, исследования и применения высокодисперсных магнитных сорбентов (чему посвящено множество обзорных работ за последний десяток лет), а также собственным обобщениям; это позволило бы сформулировать цели и задачи работы более убедительно.

2. Данные электронной микроскопии в сочетании с количественным элементным анализом, вероятно, могли бы позволить охарактеризовать толщину слоя модифицирующего агента на поверхности НЧ. Из имеющихся данных (с.245) видно, что толщина этого слоя велика (или модифицированы агрегаты). Эксперименты с меняющейся толщиной слоя подтвердили бы влияние характеристик сорбционного слоя на сорбционную способность, устойчивость, магнитные свойства сорбента.

3. Автор отмечает, что «для магнитных сорбентов на основе гуматов и магнитного композита на основе оксида графена и ионной жидкости аналоги не установлены», однако, судя по списку литературы, данные о таких материалах есть (см., например, публикации 454 и 458). Относительно этих сорбентов (а также магнитных углей), сложных в синтезе с использованием веществ неопределенного состава, есть сомнения в возможности получения материалов с воспроизводимыми свойствами.

4. Большое значение автор придает величине намагниченности сорбционных материалов. В то же время выполненные исследования показывают (с.216), что эта характеристика может быть в несколько раз меньше без ущерба для динамического концентрирования. К тому же, синтез магнетита автор проводит без инертной атмосферы, что способствует окислению магнетита в маггемит и снижению магнитных свойств.

5. В выводе 5 указано: «обычно происходит снижение чувствительности определения в 2–4 раза за счет матричных эффектов, обусловленных присутствием гуминовых кислот, нефтепродуктов и жиров». Это противоречит выводу 6, в котором отмечается снижение (на самом деле повышение) пределов обнаружения фенолов методом ГХ-МС на порядок. См. также табл. 66 (ПрО ВРА изменяется от 0,2 до 12).

6. Нельзя не отметить погрешностей в оформлении работы. Подписи на рисунках часто недостаточно информативны и требуют обращения к тексту. Много опечаток, есть повторения фрагментов текста, для обозначения одних и тех же веществ использованы разные аббревиатуры. Как различить, например, микротвердофазную экстракцию (м-ТФЭ, с.98) и твердофазную микроэкстракцию (ТФМЭ, с.103)? Встречаются некорректные выражения вроде «*Определение ВРА (он же БФА) ... методом МТФД*». Содержание Рис. 163 не соответствует подписи. В табл. 66 (с.358) приведены неверные данные для донных отложений. Нет единообразия в оформлении списка литературы.

Несмотря на высказанные вопросы и замечания, результаты выполненных А.С.Губиным исследований могут быть оценены положительно.

Диссертационная работа Губина Александра Сергеевича «Новые схемы концентрирования и определения фенола, нитро-, хлор- и алкилфенолов в объектах окружающей среды (вода, почвы, донные отложения, рыбы)» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено решение актуальной научной проблемы определения микроконцентраций приоритетных загрязнителей - фенольных соединений - в природных объектах с использованием высокоэффективного концентрирования магнитными материалами. Реализация полученных результатов может внести вклад в решение практических задач экологического мониторинга.

Диссертационная работа соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции Постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. №335, от 02.08.2016 г. №748, от 29.05.2017 №650, от 28.08.2017 №1024, от 01.10.2018 №1168, от 26.05.2020 №751), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор,

Губин Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (химические науки).

Отзыв рассмотрен и принят на совместном заседании лабораторий геохимии и аналитической химии благородных металлов и лаборатории сорбционных методов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН» (ГЕОХИ РАН)

Отзыв подготовили:

главный научный сотрудник, доктор химических наук

Кубракова Ирина Витальевна

старший научный сотрудник, кандидат химических наук

Пряжников Дмитрий Владимирович



Адрес учреждения:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

Телефон: 7(499) 137-14-84

Факс: 7(495) 938-20-54

Электронная почта: director @geokhi.ru