

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Губина Александра Сергеевича

«Новые схемы концентрирования и определения фенола, нитро-, хлор- и алкилфенолов в объектах окружающей среды (вода, почвы, донные отложения, рыбы)»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия (химические науки)

Актуальность темы исследования. Разработка способов выделения и концентрирования различных по природе аналитов из объектов со сложной матрицей является одним из приоритетных направлений развития современной аналитической химии. Приоритетными загрязнителями объектов окружающей среды, пищевых продуктов и др. являются разнообразные по свойствам фенолы, среди которых большое число соединений лимитируют по ПДК, значения последних могут отличаться на 3 порядка! Поэтому надежное определение наиболее токсичных фенолов, например хлорфенолов, не возможно без проведения стадии их концентрирования из различных объектов. Результатом разработки таких способов, как правило, является понижение пределов обнаружения аналитов (важнейшей метрологической характеристики методов и методик), что не возможно без развития современных вариантов концентрирования, в том числе твердофазной экстракции, основанной на получении и применении сорбентов с магнитными свойствами (на основе частиц магнетита, Fe_3O_4). Последние имеют большое преимущество по сравнению с другими твердофазными сорбентами, не обладающими магнитными свойствами, а именно простой способ их извлечения из различных жидких матриц при помощи магнитной сепарации.

Цель диссертации Губина А.С. многопланова, она состояла не только в разработке оригинальных приемов концентрирования, селективных методик определения исследованных фенолов с использованием покрытых различными органическими модификаторами сорбентов на основе наночастиц магнетита в природных объектах, но и в разработке методологии концентрирования и извлечения фенолов из различных объектов с использованием твердых модифицированных магнитных сорбентов, полученных по предложенным оригинальным способам синтеза, обеспечивающих высокую кратность концентрирования аналитов. Поэтому тему диссертационного исследования, ее цель и задачи можно считать **актуальными, научно и практически значимыми.**

Новизна исследования и полученных результатов. Соискателем разработаны новые схемы синтеза универсальных и селективных в отношении

фенолов сорбентов. Предлагаются новые подходы модификации наночастиц магнетита известными сорбентами – сверхсшитыми полистиролами и некоторыми молекулярно импринтированными материалами. Получены принципиально новые магнитные материалы – сорбенты на основе гуматов, ионных жидкостей (карбоксилатов метилимидазолия), композиты на основе оксида графена и ионных жидкостей, а также углей, модифицированных обращенной фазой.

Синтез магнитных сорбентов, характеризующихся различными свойствами, открыл возможности для применения относительно новых способов концентрирования – матричного твердофазного концентрирования и дисперсионной магнитной экстракции. Методы применены для извлечения гидрофобных производных фенола с высокой эффективностью, значительно упрощая пробоподготовку.

Для более эффективной сорбции и повышения коэффициентов концентрирования предложен вариант динамического концентрирования с использованием синтезированных сорбентов. Предложена методология конструирования оригинальных конструкций патронов, исключая уплотнение в нем слоя магнитного сорбента, при элюировании анализируемого раствора.

Новизна приведенных в работе научных результатов не вызывает сомнений и подтверждается также публикациями в рейтинговых профильных журналах, патентами РФ. Установленные рекомендации по выбору модифицированных твердофазных магнитных сорбентов открывают новые возможности для повышения экспрессности, производительности и прецизионности анализа, увеличения степени извлечения целевых аналитов – фенолов.

Практическая значимость работы очевидна и состоит в разработке системного подхода к получению новых магнитных сорбентов для извлечения и концентрирования фенолов, состоящий в направленном их синтезе на основе активных углей, биоуглей, природных натуральных материалов, графена, многослойных углеродных нанотрубок, органо-неорганических материалов и др., обеспечивающих максимально эффективное извлечение фенолов из матрицы для решения конкретной аналитической проблемы. В сочетании с динамическим концентрированием это позволило достичь высокой чувствительности методик определения.

Предложены и апробированы на модельных и реальных объектах более десятка методик определения фенолов, основанных преимущественно на предварительном динамическом концентрировании аналитов. Для их определения применены методы ГХ-МС, капиллярного электрофореза и спектрофотометрии. Для большинства предложенных методик пределы определения фенолов ниже уровней их ПДК, которые составили 1,0 мкг/л и менее.

Соответствие научной специальности. Диссертационная работа Губина А.С. соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 1.4.2

Аналитическая химия: п. 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др); п. 3. Аналитические приборы; п. 4. Методическое обеспечение химического анализа; п. 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; п. 8. Методы маскирования, разделения и концентрирования; п. 12. Анализ объектов окружающей среды.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Губина А.С. содержит все обязательные компоненты докторской диссертации и состоит из введения, 6 глав, порядок следования которых отражает логику выполненного исследования, выводы, список литературы из 543 наименований и 14 Приложений. Работа изложена на 547 страницах, содержит в основном тексте 194 рисунка и 100 таблиц.

Во введении (11 страниц) обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ, 114 страниц) обобщены результаты о возможности применения сорбентов различной природы для концентрирования аналитов – активных углей, биоуглей, природных натуральных материалов, образцов на основе графена, многослойных углеродных нанотрубок, органо-неорганических материалов на основе углерода, глины и полимерных сорбентов, сорбентов на основе магнитных наночастиц для извлечения и концентрирования фенолов, а также представлены методы их определения. Проведен анализ нормирования содержания фенолов и их производных в водах, почвах и донных отложениях.

Вторая глава (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ, 57 страниц) посвящена синтезу магнитных сорбентов, изучению свойств и особенностей их применения для концентрирования фенольных токсикантов. Синтезированы семь новых сорбентов с магнитными свойствами. Изучено более 60 (!) сорбционных систем. При синтезе перспективных сорбентов проводили сравнение их характеристик с коммерческими аналогами. Полученные результаты позволили развить современные подходы к концентрированию фенолов из водных сред с использованием наносорбентов с магнитными свойствами. Динамическое концентрирование с использованием концентрирующих патронов специальной конструкции упрощает и ускоряет выполнение многих операций в сорбционном концентрировании. Предложено твердофазное матричное диспергирование с применением магнитных сорбентов, которое в значительной мере упростило пробоподготовку и матрицы сложного состава. Адаптация схем синтеза для получения сорбентов с магнитным ядром позволила разработать более эффективные аналоги коммерческих сорбентов, а также синтезировать новые материалы для концентрирования фенольных токсикантов.

Третья глава (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, 81 страница) содержит информацию о результатах изучения и анализу физико-химических свойств полученных сорбентов. Структуру сорбентов подтверждали методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенодифракционного и энергодисперсионного анализа, магнитометрии и др. Установлены коэффициенты распределения, степени извлечения, величины сорбционной емкости, параметры изотерм адсорбции. Показаны возможные механизмы извлечения аналитов. В результате систематизации материала третьей главы приведены рекомендации по подбору сорбента для решения задач извлечения фенолов, содержащих различные заместители.

В четвертой главе (ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ В ОН-ЛАЙН СИСТЕМАХ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ, 32 страницы) обоснованы схемы внедрения ранее разработанных патронов в проточные он-лайн системы для динамического концентрирования фенолов с различными вариантами размещения сорбента: с неподвижным слоем сорбента, размещенным внутри стеклянной колонки и зафиксированным перпендикулярно расположенным относительно друг друга магнитами; слоем сорбента, фиксированном на вращающемся магните, помещенном в полипропиленовую ячейку или иммобилизованным слоем сорбента, зафиксированным магнитом на стенках ячейки с микромешалкой внутри.

В пятой главе (ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЧНОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И МАГНИТНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ, 33 страницы) представлено применение современных технологий концентрирования, которые стали развиваться в настоящее время: твердофазная матричная дисперсия и магнитная дисперсионная твердофазная экстракция. Метод твердофазного матричного диспергирования успешно применен в отношении бисфенола А, а магнитная дисперсионная твердофазная экстракция – в отношении эндокринных дизрапторов (бисфенола А, октил- и нонилфенолов).

В шестой главе (ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ В АНАЛИЗЕ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ, 84 страницы) изложены методики определения фенолов в модельных и реальных образцах с использованием предварительного концентрирования на магнитных сорбентах. Сочетание концентрирования магнитными сорбентами с детектированием методами ГХ-МС или капиллярного электрофореза применены для решения задач экологического мониторинга фенольных токсикантов в природных и биологических объектах. Концентрации токсикантов в анализируемых объектах находились в диапазоне от нг/кг (нг/л) до десятков мкг/л (мкг/кг). Метод твердофазного матричного

диспергирования применен для определения гидрофобных фенолов и их производных: накопления бисфенола А в тканях рыб и определения фенольных ксеноэстрогенов (бисфенол А, нонил- и октилфенолы) в донных отложениях на уровнях от десятков нг/л (нг/кг) до нескольких мкг/л (мкг/кг).

В **Приложениях А – П** (49 страниц) **приведены результаты** мониторинговых исследований, выполненные с использованием разработанных методик определения.

Достоверность результатов обеспечена грамотной постановкой эксперимента, непротиворечивостью результатов эксперимента по сравнению с известными в литературе данными, взаимной корреляцией результатов, их статистической проработкой, применением большого числа современных методов исследования и анализа, в том числе гибридных (ГХ-МС), метода капиллярного электрофореза, молекулярной спектроскопии и др. Оценена правильность определения аналитов методом «введено-найдено» с использованием модельных образцов. Установлены пределы обнаружения и пределы определения фенолов, интервалы линейности градуировочных графиков.

Работа прошла *хорошую апробацию*. Результаты работы доложены на представительных всероссийских и международных научных конференциях. Опубликовано 29 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Получены *два патента* на изобретение и *акты апробации* в лаборатории Роспотребнадзора двух методик определения фенолов. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов. *Автореферат и публикации полностью отражают* содержание диссертации. Исследования выполнены на высоком научном уровне, с применением современного оборудования. Впечатляет объем проведенных экспериментальных исследований, их вариативность.

По *диссертационной работе* и *автореферату* можно сделать следующие замечания:

1. На мой взгляд, неудачна формулировка главы 3 – «Обсуждение результатов», которая следует сразу за главой 2 – «Экспериментальная часть». Обсуждение результатов, как правило, является итогом каждой из глав или работы в целом. Поэтому главу 3 можно было бы интегрировать в главу 2 или иначе ее озаглавить.

2. Приведенные формулировки большинства положений, выносимых на защиту, имеют констатирующий характер, т.е. в большей степени соответствуют полученным результатам, которые представлены к защите. Желательно, чтобы в их формулировках отражалась прогностическая составляющая, на основе которой можно было бы выявить те или иные закономерности, корреляции и т.п.

3. Цель работы – многопланова и состоит из трех формулировок. С одной

стороны, она показывает многогранность работы и многофакторность решаемых задач. Однако, не смотря на большой объем самой работы (547 с.), которую можно было бы и сократить, обобщив полученные результаты, так и цель работы желательно формулировать в одном предложении, как это и реализуется в большинстве диссертационных работ.

4. В работе применяется большое число аббревиатур, которые зачастую перечисляются по 3-4 подряд в одном предложении, что затрудняет чтение работы (например, в диссертации на стр. 148, 153 и др.).

5. В работе представлены синтезы магнетита из FeCl_3 и солей железа (II) (FeCl_2 и FeSO_4). Оказывает ли влияние природа аниона соли Fe(II) на характеристики самого магнетита и сорбентов на его основе?

6. Какие интерференты и как могут оказывать влияние на количественное определение индивидуальных фенолов или их суммы при анализе реальных водных объектов с предварительным извлечением аналитов предложенными магнитными сорбентами?

7. В целом, результаты работы хорошо статистически проработаны, однако, значащие цифры средних величин в некоторых таблицах (например, табл. 14 (стр. 32), табл. 17 (стр. 34) автореферата; табл. 36 (стр. 219), табл. 51 (стр. 317), табл. 56 (стр. 319), табл. 60 (стр. 339), табл. 66 (стр. 358), табл. 76 (стр. 374) диссертации и др.) не соответствуют доверительным границам.

8. В работе приводятся малочитаемые и размытые рисунки, например, стр. 62 (рис. 6), стр. 103 (рис. 21), стр. 308 (рис. 149). Многие рисунки даны в англоязычной транскрипции, без перевода и пояснений на русском языке (например, рис. 12, 20 – 25, 149 и др.).

9. В тексте диссертационной работы встречаются некоторые стилистические неточности и опечатки. Например, переносы индексов (стр. 44), номеров рисунков (стр. 74), положения заместителя (стр. 77) диссертации и др.; опечатки, например, в 3 выводе «.... для дальнейшего концентрированием» и др. На многих рисунках не представлены обозначения осей, например, рис. 54 (стр. 195), рис. 69 (стр. 217), рис. 77 и 78 (стр. 227), рис. 89 (стр. 241) и др.

Вышеуказанные замечания не снижают общей положительной оценки работы.

Результаты диссертационного исследования могут быть применены в проведении научных исследований в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Казанском государственном университете (г. Казань), Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Самарском государственном университете и Самарском государственном техническом университете (г. Самара), ГЕОХИ имени

В.И. Вернадского РАН и др., а также в учебных курсах по аналитической химии, пищевой и фармацевтической химии, методам разделения и концентрирования, гибридным методам анализа. Результаты исследований также могут быть использованы в эколого-аналитически, пищевых и фармацевтических лабораториях.

Диссертация Губина А.С. является законченным научным исследованием и имеет значение для развития теоретических и практических основ создания эффективных твердофазных экстракционных систем для предварительного извлечения, концентрирования и последующего инструментального определения органических аналитов (фенола и его нитро-, хлор- и алкилзамещенных) в различных объектах со сложной матрицей (воды, почвы, донные отложения, рыбы). Реализован комплекс методологических решений, позволивший в значительной степени расширить области применения магнитных сорбентов в анализе. Научно-квалификационная работа соответствует специальности 1.4.2 – аналитическая химия, имеет как теоретическую, так и практическую направленность и, несомненно, представляет интерес для широкого круга специалистов. Работа полностью отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. (№ 842), а ее автор, Губин Александр Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент

Дата: 13.11.2025 г.

С.Ю. Доронин

Доронин Сергей Юрьевич, доктор химических наук (специальность – Аналитическая химия, 02.00.02), профессор,
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры аналитической химии и химической экологии
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, СГУ, Институт химии, I корпус.
Тел. +7(8452)26-45-53, E-mail: doroninsu@mail.ru

Я, Доронин Сергей Юрьевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

