

Отзыв
официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени
доктора химических наук
Губина Александра Сергеевича
на тему:
Новые схемы концентрирования и определения фенола, нитро-,
хлор- и алкилфенолов в объектах окружающей среды
(вода, почвы, донные отложения, рыбы)
по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (химические науки)

Актуальность.

Фенольные токсиканты представляют существенную угрозу окружающей среде, являясь высокотоксичными соединениями. ПДК в водоемах культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения для большинства из них не превышает 1,0 мкг/л. Значительную проблему представляет определение фенолов, относящихся к различным группам. Для временного решения этой проблемы в РФ получили широкое распространение суммарные показатели качества окружающей среды, одним из которых является фенольный индекс. Он легко определяется простейшими физико-химическими методами, однако, в определенной мере искажает истинную картину загрязнения окружающей среды, поскольку разные группы фенолов проявляют разнонаправленное токсическое действие.

Основным фактором, мешающим развитию и внедрению методов отдельного определения фенолов, является применение в анализе устаревших технологий, чаще всего, жидкостной экстракции на этапе пробоподготовки. Относительно низкие коэффициенты концентрирования часто не позволяют определять фенолы на уровне ПДК даже с использованием таких современных методов, как ВЭЖХ, ГХ-МС и ВЭЖХ-МС.

Диссертация Губина А.С. посвящена разработке современных подходов в области концентрирования, которые позволяют достичь высокой кратности концентрирования фенолов, что в сочетании с разными методами определения помогает решать различные задачи: мониторинга окружающей среды и распределения фенольных токсикантов в донных отложениях, по профилю почв и грунтовых водах; решение эколого-гигиенических проблем, требующих определения аналитов на уровне ПДК или оценку состояния сточных вод, где концентрации фенолов достаточно велики.

Научная новизна.

В диссертационной работе предложены новые магнитные сорбенты, которые решают задачи селективного извлечения отдельных фенолов, отдельных групп фенолов (например, содержащих гидрофобные заместители) или универсальные сорбенты, которые извлекают с высокой кратностью концентрирования практически все фенолы. Для этого предложены модификации способов получения некоторых известных сорбентов с целью функционализации магнитных частиц (например, сверхсшитого полистирола), так и предложены новые сорбенты (на основе гуматов или ионных жидкостей).

Отдельно следует отметить новые подходы к концентрированию – матричное твердофазное диспергирование и дисперсионную магнитную экстракцию. Оба способа разработаны с учетом применения магнитных сорбентов. При осуществлении таких технологий концентрирования применены сорбенты на основе гуматов, угли из рисовой лузги, модифицированные обращенной фазой, композит на основе оксида графена и ионной жидкости.

Значительную роль в повышении эффективности извлечения сыграло применение динамической он-лайн твердофазной экстракции. Решены основные проблемы в части иммобилизации сорбентов при проведении концентрирования в потоке. Предложены различные способы иммобилизации: в колонке с равномерным распределением магнитного сорбента по сечению или иммобилизация на стенках в патроне с мешалкой. Такие системы обеспечивают очень высокую кратность концентрирования (до 3000 и более) и в сочетании с современными физико-химическими методами определения позволяют определять фенолы на уровнях от нескольких нг/л до десятков мкг/л или мкг/кг.

Практическая значимость.

На основании проведенных экспериментов предложены принципы выбора сорбента для конкретных аналитических целей (селективное или групповое определение) с учетом максимальной эффективности сорбционного материала. Увеличение коэффициентов концентрирования в значительной мере также достигается за счет динамического концентрирования с использованием патронов оригинальной конструкции с подвижным или неподвижным слоем сорбента и устройством для его распределения по сечению.

Предложено большое количество методик определения, включающих предварительное концентрирование наиболее эффективными сорбентами с последующим определением физико-химическими методами (ГХ-МС, капиллярный электрофорез, спектрофотометрия). Такое сочетание обеспечивает определение фенолов в различных природных матрицах с заданной чувствительностью.

Степень достоверности обеспечивается использованием стандартного подхода для обработки экспериментальных данных с использованием методов математической статистики. Для каждой разработанной методики представлены пределы обнаружения и пределы определения, интервалы линейности градуировочной зависимости. Для оценки эффективности извлечения использовали степени извлечения и коэффициенты распределения, полученные при проведении не менее трех параллельных экспериментов.

Соответствие научной специальности.

Диссертационная работа Губина Александра Сергеевича 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.

Объем и структура работы. Оценка содержания диссертации.

Диссертация изложена на 547 страницах, содержит 194 рисунка и 100 таблиц, включает введение, 6 глав, выводы, список литературы из 543 наименований и 14 Приложений.

Структура работы.

Во **введении** представлены актуальность, цели и задачи, научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** материал условно разделен на две составляющих: общие сведения о фенолах в окружающей среде (токсичность, содержание в различных природных матрицах, вопросы нормирования), вторая составляющая посвящена концентрированию и определению фенолов. Во второй части литературного обзора отдельные подразделы посвящены извлечению и концентрированию фенолов, в том числе особое внимание уделяется использованию сорбентов на основе углеродных материалов, глин, магнитных и полимерных сорбентов.

Экспериментальная часть (**вторая глава**) включает в себя описание и характеристики объектов исследования, общую схему экспериментальных работ. Подробно представлены схемы получения сорбентов, в том числе исходные реагенты, условия синтеза, методы установления структуры сорбента. Для описания сорбционных характеристик использовали следующие показатели: степени извлечения, коэффициенты распределения, коэффициенты концентрирования. Изложен алгоритм построения изотерм сорбции. Приведены методы определения аналитов в равновесных условиях после сорбции.

Помимо классического подхода в диссертационной работе применяются оригинальные разработки конструкций концентрирующих патронов. Во второй части представлены устройство и принцип работы таких концентрирующих патронов, в том числе, показано устройство прототипов, которые в дальнейшем интегрировались в системы динамического он лайн концентрирования.

Третья глава (**обсуждение результатов**) практически полностью посвящена описанию и обсуждению свойств полученных сорбентов. Помимо доказательств строения и структуры сорбента методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенодифракционного анализа, энергодисперсионного анализа, магнитометрии и др., приведены показатели эффективности сорбентов, показаны возможные механизмы сорбции. Приведены изотермы сорбции, которые описаны в координатах уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Установлены величины сорбционной емкости. Степени извлечения фенолов и их производных для большинства синтезированных сорбентов превышают 95%, что обеспечивает практически полное извлечение из растворов.

В **четвертой главе** изложено устройство и принципы работы автоматизированных систем для концентрирования, в которые интегрированы патроны оригинальной конструкции. Системы включают в себя системы подачи аналита, суспензии сорбента, который равномерно распределяется специальным устройством по ко-

лонке и фиксируется магнитами. Разработана система десорбции и регенерации сорбента, а также возвращения сорбента обратно в колонку для концентрирования с целью повторного использования. Другая система представляет собой патрон у которого сорбент иммобилизован на стенках патрона цилиндрической формы, а раствор аналита постоянно пропускается через патрон, перемешиваясь микромешалкой. Третьим вариантом был патрон с вращающимся слоем сорбента, через который потоком пропускался раствор аналита.

Для цифрового регулирования стендовой установки использовалось компактное программируемое реле для локальных систем автоматизации. В качестве автоматизированного рабочего места оператора, являющегося источником задающих воздействий для цифрового регулятора, использовался персональный компьютер с предустановленным специализированным программным обеспечением, которое позволяет осуществлять связь между приборами и персональными компьютерами посредством соответствующих преобразователей интерфейсов. Для вывода и редактирования текстовых и цифровых параметров системы применялась компактная символьная панель с управляемой логикой совместно с контроллерами или модулями ввода и вывода, подключенными по сети RS-485.

В **пятой главе** показаны новые подходы к концентрированию, которые получили развитие относительно недавно: твердофазное матричное диспергирование и магнитная дисперсионная твердофазная экстракция. Для них были специально синтезированы магнитные сорбенты, обладающие свойствами извлекать гидрофобные производные фенолов. Метод твердофазного матричного диспергирования показал высокую эффективность в отношении бисфенола А. Метод магнитной дисперсионной твердофазной экстракции – в отношении эндокринных дизрапторов (бисфенола А, октил- и нонилфенолов).

В **шестой главе** приведены методы определения фенолов в модельных образцах и реальных объектах с применением предварительного концентрирования магнитными сорбентами.

Разработаны методики спектрофотометрического определения 4-нитрофенола и бисфенола А в сточных водах с предварительным концентрированием на молекулярно импринтированном полимере; высокочувствительного определения бисфенола А в природных средах с применением сочетания динамического онлайн концентрирования на молекулярно импринтированном сорбенте и ГХ-МС; определения фенолов в водных растворах методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии

с предварительным концентрированием на магнитном сорбенте, модифицированном сверхсшитым полистиролом; определения хлорфенолов методом капиллярного электрофореза с предварительным концентрированием на магнитном сорбенте, покрытым аминированным сверхсшитым полистиролом; методика с применением сорбента на основе наночастиц модифицированных карбоксилатом диметилимидазолия магнетита для ГХ-МС определения пестицидов и их метаболитов (хлорфенолов) в воде, почве и донных отложениях; ГХ-МС - исследование распределения 2,4-Д молекулярно импринтированным полимером в почвенных горизонтах, ГХ-МС - определение фенольных ксеноэстрогенов в донных отложениях с концентрированием на наночастицах магнетита, модифицированных гуматами и другие. Для большинства разработанных методик пределы определения менее 1 мкг/л или 1 мкг/кг.

В **Приложениях**, мониторинговые исследования, проведенные с использованием разработанных методиках определения.

I. Вопросы и замечания по главе 1:

1. Каковы возможные механизмы сорбции 4-NP активным углем, представленные на схеме рисунка 2?

2. Необходимы пояснения сущности:

- модификации и получения оксида кремния, представленной на рис. 5?
- процессов, представленных на рисунках 16 и 17, как авторами работы осуществлялся процесс сорбции-десорбции?

- синтеза покрытия ионной жидкостью кремнезема и нативного железа, полученного путем смешивания экстракта черного чая и раствора сульфата железа (стр. 88)?

3. Требуют уточнений:

- кратности использования полимерных и композиционных материалов, которыми заполняются полые картриджи (стр. 90).

- применение гелия для десорбции в качестве растворителя (стр. 91, табл. 11).
- использование «в качестве сорбента аминифункционализированный монооксид кремния, который обеспечивает высокую эффективность сорбции фенолов и высокие коэффициенты концентрирования 5036-5689...» (стр. 98)

4. Целесообразно подробнее прокомментировать: использование смартфона при анализе фенолов (стр. 112, табл. 12) и процесс объединения диспергирования и извлечения в одну стадию при использовании в качестве диспергента шипучей таблетки на основе гидрокарбоната натрия (стр. 115).

II. Вопросы и замечания по главам 2 - 6

1. При выполнении эксперимента (рис. 29) автор использует сорбент на основе оксида железа, покрытого молекулярными импринтированными полимерами, либо наночастицы оксида железа, покрытые другими видами адсорбентов. Почему полимеры покрывают наночастицы оксида железа, возможен ли другой механизм или химизм процесса?

2. Не приведены размеры частиц магнетита и сорбентов.

3. В табл. 27 приведена степень десорбции фенолов различными растворителями, но не указан конкретный объем элюента при десорбции.

4. Одно- или многократного действия используемые системы, описанные на стр. 205?

5. При описании характеристик сорбентов на основе аминированного сверхсшитого полистирола не указаны концентрации фенолов (стр. 224-231).

6. На стр. 239 показано, что для повышения эффективности извлечения предложен патрон для сорбции, представляющий собой трубку диаметром 2 мм, при этом другие геометрические параметры трубки не приведены. Какие еще использовали патроны?

7. Необходим комментарий по удельной поверхности и размерам пор наночастиц магнетита (стр. 244).

8. Целесообразно более подробно описать микрофотографию, представленную на рисунке 94 d.

9. Каков химизм закрепления ионной жидкости на магнетите (стр. 252).

10. В подписи к рис. 108 следует указать объем, затрачиваемый на десорбцию.

11. Каковы частота ультразвука и температура, при которых получали магнитные сорбенты на основе углей, модифицированных обращенной фазой (стр. 265)?

12. Нет описания к рисунку рис. 123 (г).

13. Из чего изготовлены колонки для концентрирования и десорбции, каковы ее геометрические характеристики (стр. 289)?

14. При описании способов для извлечения и концентрирования эндокринных дизрапторов МДТФЭ с последующим определением методом ГХ-МС, Желательно было бы представить блок-схему проведения процесса (стр. 330).

15. Требуется комментарий при утверждении более низкой чувствительности ПИД по сравнению с масс-спектрометрическим детектором (стр. 345).

16. В связи с тем, что вариантов сверхсшитого полистирола огромное количество (с различной пористостью, удельной поверхностью, селективностью к различным анализам и матрицам органического и неорганического происхождения), о каком сверхсшитом полистироле идет речь на странице 347?

17. Требуется уточнение о каких соединениях идет речь на странице 356 когда «бисфенол А не растворим в гептане, но в нем растворимы и удаляются из сорбента»....

18. Следовало привести условия селективного разделения гидрофобных фенольных соединений методом капиллярного электрофореза (стр. 386).

III. Общие замечания по оформлению диссертационной работы

1. При формировании текста диссертации целесообразно было:

– выполнить сравнительную оценку предлагаемого и известных экстракционных технологий (капельная микроэкстракция, мембранная микроэкстракция в полое волокно, дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, гомогенная жидкостная микроэкстракция и др.);

– интересные аспекты (в том числе описание устройств и схем выполненных работ по синтезу и применению новых сорбционных систем, модифицированных различными актуальными функциональными группами) проведения измерений и описание блок-схем реализации процесса пробоподготовки привести не в приложении, а в основном тексте диссертации.

2. Диссертация не лишена опечаток в тексте, таблицах, подписях к рисункам.

Замечания не снижают благоприятного впечатления от диссертации, выполненной на актуальную тему, связанную с разработкой новых подходов к концентрированию фенольных токсикантов, совмещенных с современными подходами к определению этих соединений.

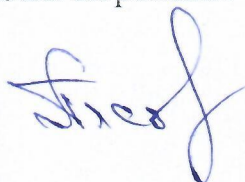
Работа прошла широкую апробацию. По результатам исследований опубликованы 29 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Получены два патента на изобретение. В Приложении приведены акты апробации двух методик определения совместно с лабораторией Роспотребнадзора.

Положения, выносимые на защиту, выводы, сформулированные в диссертации, содержат строгую аргументацию и соответствуют экспериментальным данным. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов. Результаты работы доложены на представительных всероссийских и международных научных конференциях.

Содержание автореферата и опубликованных работ полностью соответствует содержанию диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что 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 завершенным квалификационным научным исследованием, выполненным на актуальную тему на высоком научном уровне, характеризуется научной новизной и практической значимостью и 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).

Доктор технических наук по специальности 02.00.02, профессор, декан физического факультета, заведующий кафедрой химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»



Платонов Игорь Артемьевич

14.11.2025 г.

Контактные данные:

Почтовый адрес: 443086 г. Самара, Московское шоссе, 34.

Тел. (846)335-18-06

E-mail: pia@ssau.ru

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Подпись Платонова И.А. удостоверяю.



Подпись Платонова И.А. удостоверяю.
Наименование отдела сопровождения деятельности
ученых советов Самарского университета
Бояркина У.В.
«14» ноября 2025 г.