

ОТЗЫВ

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

Актуальность. Фенолы являются распространенными загрязнителями окружающей среды, источниками эмиссии которых являются многие предприятия промышленности или сельского хозяйства. Несмотря на общность свойств, обусловленных наличием ароматического кольца и гидроксильной группы, в природных объектах они проявляются по-разному, что обусловлено наличием различных заместителей в бензольном ядре. Наиболее токсичны хлорзамещенные фенолы, менее токсичен фенол и его нитро- и алкилпроизводные. Фенолы негативно воздействуют на водную биоту и являются эндокринными дизрапторами за счет сходства с молекулой эстрадиола.

Разнонаправленное токсическое действие разных групп фенолов зачастую требует отдельного определения веществ данного класса, в том числе в объектах со сложной матрицей. Решение данной задачи обуславливает потребность в эффективных методах выделения и концентрирования фенолов из природных матриц. В контексте современных тенденций «зеленой» аналитической химии перспективным подходом является магнитная твердофазная экстракция, особенно в варианте автоматизированных процедур динамического сорбционного концентрирования.

В связи с этим тема рассматриваемой диссертационной работы, посвященной решению проблем разработки схем концентрирования и извлечения фенолов из природных объектов методом магнитной твердофазной экстракции с использованием сорбентов на основе модифицированных наночастиц магнетита, является **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы определяется рядом положений. Предложены подходы к выбору магнитных сорбентов, обеспечивающих эффективное извлечение и высокие коэффициенты концентрирования фенолов различных групп. Разработаны варианты синтеза ряда новых высокоэффективных в отношении фенольных токсикантов сорбционных материалов, в том числе на основе ионных жидкостей (карбоксилаты метилимидазолия) и на основе гуматов. Обоснована возможность применения магнитных композитов на основе гуматов и на основе оксида графена и ионной жидкости для концентрирования бисфенола А из сложных матриц методом матричного твердофазного диспергирования. Усовершенствованы схемы синтеза известных сорбентов. В частности, предложен способ синтеза магнитных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола и аминированного сверхсшитого полистирола с высокой намагниченностью насыщения и размером частиц не более 200 нм. Для селективного извлечения отдельных фенолов и их производных предложены магнитные молекулярно-импринтированные полимеры на основе N-винилпирролидона и N-винилкапролактама. Разработаны схемы патронов с подвижным и неподвижным слоем магнитного сорбента, интегрируемые в схемы установок для динамического концентрирования, в том числе работающих в автоматическом и полуавтоматическом режиме. Показаны возможности сочетания предложенных вариантов магнитной твердофазной экстракции с методами ГХ-МС, капиллярного электрофореза и спектрофотометрии.

Теоретическая и практическая значимость заключается в том, что в работе предложен ряд новых сорбентов для выделения и концентрирования фенолов разных групп и

сформулирован системный подход, позволяющий адресно применять сорбенты для группового извлечения (универсальные сорбенты), селективного извлечения (молекулярно-импринтированные сорбенты), извлечения фенолов с гидрофобными заместителями (гуматы). Определены области применения сорбентов для максимально эффективного извлечения аналитов. Предложены способы статического и динамического выделения фенолов магнитными сорбентами, обеспечивающие высокие коэффициенты концентрирования. Проведена апробация схем пробоподготовки и определения фенольных токсикантов в модельных и реальных объектах природного и антропогенного происхождения.

Степень достоверности диссертации основана на использовании стандартных методик экспериментальных исследований, сбора, обработки и анализа информации, средств измерений и методов математической статистики. Для обработки результатов исследований использовали специализированные прикладные программные комплексы. Обработка результатов включала установление пределов определения и обнаружения аналитов, интервала линейности градуировочных функций, коэффициентов регрессии зависимостей, статистических характеристик методик измерений. Научные положения, выдвигаемые в диссертации, выводы и рекомендации обоснованы и логически вытекают из полученных автором экспериментальных данных и их анализа, а также сопоставления с данными литературы.

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.
- п. 13. Анализ пищевых продуктов.

Работа прошла широкую **апробацию**. По результатам проведенных исследований опубликованы 29 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и/или библиографические базы данных РИНЦ, Scopus, Web of Science. Практическая новизна работы подтверждена 2 патентами Российской Федерации. Получены акты апробации двух методик определения в лабораториях Роспотребнадзора. Результаты работы доложены на представительных научных конференциях.

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

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

В обзоре литературы приведена статистика о содержании фенолов в водах и донных отложениях в различных регионах мира, представлена информация о нормативах допустимого содержания фенольных токсикантов, установленных надзорными органами государств, обсуждены документы по нормированию фенолов, установленные в соответствии

с законодательством РФ. Во второй части обзора литературы описаны способы определения и концентрирования фенолов, в частности внимание уделено активным углям, биоуглям, природным натуральным материалам, образцам на основе графена, многослойным углеродным нанотрубкам и другим материалам на основе углерода, глинам и полимерным сорбентам, материалам на основе магнитных наночастиц.

Вторая глава (экспериментальная часть) включает описание синтеза семи магнитных сорбентов (наночастиц магнетита, функционализированных: сверхсшитым полистиролом; аминированным сверхсшитым полистиролом; молекулярно-импринтированными полимерами на основе N-винилпирролидона и N-винилкапролактама; гуматами после очистки от примесей, растворимых в воде и органических растворителях; ионными жидкостями), а также композита на основе оксида графена и ионной жидкости и магнитных углей, модифицированных обращенной фазой. Для всех сорбентов изучение свойств проводилось по единому алгоритму: ИК-спектроскопия для идентификации функциональных групп на поверхности сорбента, рентгенодифракционный анализ (подтверждение наличия ядра магнетита и покрытия некоторыми модификаторами), сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (размер частицы сорбента и ядра магнитной частицы), энергодисперсионная спектроскопия (элементный анализ), магнитометрия (для построения магнитных кривых, нахождения значения намагниченности насыщения), низкотемпературная сорбция-десорбция азота (установление поверхностных характеристик сорбента).

Изложены подходы к построению изотерм сорбции, выбору модели, наиболее адекватно описывающей сорбцию. Приведены расчетные характеристики эффективности сорбции. Представлены подходы к определению аналитов после сорбционного концентрирования методами спектрофотометрии, ГХ-МС и капиллярного электрофореза. Отдельно показаны устройство и принципы работы патронов для динамического концентрирования. Для сорбционного динамического концентрирования аналитов магнитными сорбентами разработаны конструкции патронов:

- а) с неподвижным слоем сорбента, размещенным внутри колонки из боросиликатного стекла и зафиксированным перпендикулярно расположенными друг относительно друга магнитами;
- б) со слоем сорбента, зафиксированным на вращающемся магните, помещенном в полипропиленовую ячейку;
- в) с иммобилизованным слоем сорбента, зафиксированным магнитом на стенках ячейки с микромешалкой внутри.

Третья глава посвящена обсуждению свойств синтезированных сорбентов. Представлены характеристики синтезированных сорбентов, обеспечивающие высокие степени извлечения (95–98 %) и значения сорбционной емкости (250–909 мг/г) при выделении фенолов. Приведено подтверждение структур сорбентов, размеров их частиц, наличия функциональных групп на поверхности. Показаны высокие значения намагниченности насыщения сорбентов (15–51 э.м.е./г), позволяющие эффективно проводить магнитную сепарацию при извлечении из матриц различного состава. Приведены принципы выбора сорбентов для эффективного извлечения разных групп фенолов. Проведено сравнение полученных сорбентов с существующими для извлечения фенолов. Показана высокая эффективность синтезированных материалов. Лучшие характеристики в динамических условиях получены на колонках с неподвижным слоем сорбента, менее эффективны ячейки с иммобилизованным на стенках слоем сорбента.

В четвертой главе рассмотрены лабораторные автоматические стендовые установки для исследования сорбции аналитов в динамическом режиме, включающие подачу

анализируемого раствора, растворителей и растворов для десорбции и промывки, распределения и переключения потоков, концентрирующий патрон и систему регенерации сорбента. Системы апробировали при определении фенолов в модельных и реальных природных объектах, и показали их эффективность при однократной сорбции различными магнитными сорбентами. Автоматизированные установки для динамического концентрирования позволяют минимизировать роль оператора практически на всех стадиях концентрирования и улучшают метрологические характеристики методик анализа.

Пятая глава посвящена применению магнитных сорбентов для матричного твердофазного диспергирования и магнитной дисперсионной твердофазной микроэкстракции аналитов. Для матричного твердофазного диспергирования успешно применены магнитные сорбенты на основе гуматов и композит на основе оксида графена и ионной жидкости. Матричное твердофазное диспергирование с применением магнитного сорбента на основе гуматов в сочетании с ГХ-МС позволило определить бисфенол А в рыбе вплоть до 0,15 – 0,25 мкг/кг. Предварительное концентрирование с применением композита на основе оксида графена в сочетании с ГХ-МС обеспечивает достижение предела определения бисфенола А в донных отложениях на уровне 0,1 мкг/кг.

В шестой главе представлена апробация синтезированных сорбентов для предварительного концентрирования фенолов из модельных сред и реальных объектов магнитными сорбентами и их последующего определения различными методами. Для определения высоких содержаний токсикантов в промышленных стоках целесообразен сорбционно-фотометрический анализ; в природных средах – капиллярный электрофорез; при анализе следовых концентраций фенолов (нг/л или нг/кг) и продуктов их деградации – ГХ-МС. Возможность определения фенольных токсикантов апробировали на модельных образцах сточных, грунтовых и природных вод, донных отложений и почвы. Пределы определения фенолов в образцах при сорбционно-ГХ-МС анализе составили от 2,1 (бисфенол А) до 3,0–9,5 нг/л для фенола, хлорфенолов, нитрофенолов, гваякола в чистых речных водах с динамическим концентрированием. Пределы определения для всех фенолов составляют 10–300 нг/л (нг/кг) и более при анализе сложных матриц воды с высокими показателями БПК, донных отложений, почв. Методом капиллярного электрофореза достигнуты пределы определения хлорфенолов от 0,3 мкг/л в чистых речных водах до 110 мкг/л в водах с высокими значениями БПК. При сорбционно-спектрофотометрическом определении с использованием для предварительного концентрирования молекулярно-импринтированных полимеров пределы определения лежат на уровне 2,5 – 9,0 мкг/л для бисфенола А и 4-нитрофенола в присутствии других фенолов в промышленных сточных водах с низким уровнем загрязнения другими органическими веществами.

В приложениях приведена информация об отдельных локальных мониторинговых исследованиях, основанных на разработанных методиках определения, показаны механизмы удерживания аналитов на сорбентах и другая вспомогательная информация.

Положения, выносимые на защиту, выводы, сформулированные в диссертации, строго аргументированы и соответствуют экспериментальным данным. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов. Содержание автореферата и опубликованных работ соответствует диссертации.

Диссертационная работа А.С. Губина характеризуется рядом достоинств.

Она включает обширный, хорошо структурированный и детально написанный обзор литературы, который весьма полно очерчивает текущее состояние дел в вопросах концентрирования и определения фенолов при анализе различных объектов. Экспериментальная часть изложена детально, содержит материалы, структурированные в

виде легко читаемых схем, что облегчает восприятие. На основании приведенной информации выполненные эксперименты могут быть точно воспроизведены другими исследователями.

По результатам обширной экспериментальной работы в диссертации проведено критическое сопоставление изученных магнитных сорбентов с поверхностным слоем различной природы и функциональности, указаны их достоинства и недостатки, а также аналитические возможности в отношении фенолов различных групп. Четко проведено сравнение предлагаемых способов получения сорбентов с исходными методиками, взятыми в качестве отправных точек для осуществления синтеза, сопоставлены свойства получаемых материалов.

Преимущество магнитной твердофазной экстракции, связанное с легкостью отделения магнитного сорбента от раствора и других твердых частиц, ярко проявляется в сочетании с матричным твердофазным диспергированием, что хорошо показано в главе 5 диссертации.

Предлагаемые сорбенты и способы определения с их применением фенолов апробированы на большом числе реальных объектов, существенно отличающихся типом матрицы, проведена оценка аналитических характеристик методик на различных матрицах, что не оставляет сомнений в надежности разработанных способов анализа при их реализации на практике.

По тексту диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В случае концентрирующего патрона с иммобилизованным на стенках сорбентом как его собственный объем, так и расход растворителя для десорбции оказываются достаточно высоки (10 мл и 1,8–6,5 мл соответственно). С точки зрения современных тенденций в аналитической химии, направленных на миниатюризацию и уменьшение расходов растворителей, подобные конструкции сорбционных ячеек следует считать достаточно громоздкими. Понятно, что их можно расценивать как модельные, но при этом встает вопрос о применимости выявленных условий и особенностей сорбции-десорбции в описанных ячейках к миниатюризированным аналогам, ведь течение вязкой жидкости при перемешивании и диффузионные эффекты в ячейках меньшего размера могут отличаться.
2. В работе не показаны преимущества проточных схем с перенесением сорбента в отдельную колонку для регенерации и повторным заполнением концентрирующей колонки перед классическими схемами, где регенерация осуществляется в той же колонке, что и концентрирование.
Для перемещения сорбента из концентрирующей колонки в колонку для регенерации используют поток воды большой скорости (10 см³/мин). Из текста диссертации не вполне понятно, как при такой большой скорости добивались полноты улавливания сорбента в колонке для регенерации.
3. В отдельных случаях вызывает вопросы оценка коэффициентов распределения или параметров в уравнении изотермы адсорбции Ленгмюра. При статистически адекватной аппроксимации произведение константы Ленгмюра на значение предельной емкости должно давать максимальный коэффициент распределения, достигаемый на начальном участке изотермы. При этом указанные в некоторых таблицах экспериментальные коэффициенты распределения оказываются во много раз больше теоретического максимального. Например, в табл. 49 диссертации (табл. 9 автореферата) для бисфенола А при хорошем качестве аппроксимации уравнением Ленгмюра ($R^2 = 0,994$) теоретический максимальный коэффициент распределения должен равняться 21 л/г, а указанный в таблице составляет 190 л/г, что практически на порядок выше.

4. При изучении кинетики сорбции на магнитных сорбентах, модифицированных ионными жидкостями (стр. 257), некоторые выводы делаются на основании сравнения коэффициентов корреляции для линеаризованных моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Подобное сравнение часто критикуется в литературе (например, см. Revellame E.D., et al. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review // Cleaner Engineering and Technology. 2020. V. 1. 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032> или Zhang J. Physical insights into kinetic models of adsorption. // Separation and Purification Technology. 2019. V. 229. 115832. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115832>), особенно использованная в работе линеаризация для модели псевдо-второго порядка в координатах $t/q - t$, так как она приводит к неадекватно хорошей корреляции при приближении системы к состоянию равновесия. Более надежным вариантом была бы нелинейная аппроксимация полученных кинетических кривых.

5. В работе встречаются неточности в формулах соединений, терминологии и представлении результатов. Так, на рис. 28 диссертации структура заместителя в молекуле трет-нонилфенола не соответствует традиционной (см. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/cds018378>).

В разделе 2.7, где речь идет про синтез магнитного сорбента на основе сверхсшитого аминированного полистирола, в тексте неоднократно упоминается, что на поверхности сорбента присутствуют «NH₂-группы». В обозначение сорбентов данного типа также введено сочетание «NH₂». Однако для синтеза сорбента использовали метиламин, а поэтому в структуре сорбента на самом деле присутствуют не первичные, а вторичные аминогруппы вида "NH-CH₃". Это подтверждается данными ИК-спектроскопии и отмечено (хотя и с избыточным числом атомов водорода) на схеме синтеза (рис. 37).

Структура 1-карбоксиметил-3-метилимидазолия хлорида в табл. 20 диссертации (табл. 7 автореферата), а также на схеме на рис. 42 диссертации, изображена неверно. Или наоборот, приведено ошибочное название используемого соединения.

Для характеристики отклонения среднего результатов анализа от истинного значения в таблицах используется термин «точность». Однако обычно комплексное понятие точности включает не только правильность, но и прецизионность методики. Правильнее было бы использовать термин «относительная погрешность» или «смещение».

Доверительные интервалы и средние значения для результатов анализа в ряде случаев представлены с избыточной точностью.

Некоторые условия экспериментов по-разному представлены в тексте и на соответствующих схемах. Например, в экспериментальной части (стр. 160) указано, что при выделении гуминовых кислот из сапропеля и торфа использовали смесь HCl и HF (10:1). Однако, согласно схеме на рис. 39, такую смесь использовали только в случае сапропеля, но не торфа. Кроме того, в данной схеме отсутствует стадия промывки осадка гуминовых кислот, выпавшего после подкисления, водой (или водой и спиртом), которая важна для удаления неорганических кислот.

В схеме анализа донных отложений на рис. 174 диссертации указано добавление к осадку щелочи и тетрабората натрия до pH 10.7, однако в соответствующей методике пробоподготовки на стр. 359 тетраборат натрия не упомянут, а добавляют только щелочь, причем до pH ~ 12. Есть и некоторые другие несоответствия иллюстративного материала и текстового описания.

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку оппонируемой работы, которая характеризуется высоким уровнем проработки решаемых научных и практических проблем, обоснованностью выводов. Она вносит значительный вклад в развитие теории и практики сорбционного концентрирования и будет полезна научным, инженерным организациям, связанным с мониторингом окружающей среды, анализом пищевых продуктов, а также образовательным организациям высшего образования, реализующим программы подготовки в области химии, химической технологии, техносферной безопасности и природообустройства.

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, практической значимостью и соответствует требованиям 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 химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Главный научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

Апери Владимир Владимирович
10.11.2025

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии
Телефон: +7 (495) 939-46-08, e-mail: apyari@mail.ru

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

Подпись Апери В.В. удостоверяю.

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
профессор РАН



С.С. Карлов