

ОТЗЫВ

о кандидатской диссертации Маховой Татьяны Михайловны

"Сорбционное концентрирование и определение некоторых фенолов с применением глауконита и синтетических нановолокон",

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

Фенольные соединения являются одним из наиболее опасных классов органических загрязнителей водных сред и почвы. Фенолы многочисленны и разнообразны по своим физико-химическим свойствам и реакционной способности, в связи с чем ни один из современных методов анализа не даст исчерпывающего понимания о составе и количестве примесей фенольного ряда в анализируемых средах. Даже высокая селективность и точность таких методов, как различные варианты газовой и жидкостной хроматографии, неизбежно приводят к снижению надежности определения общего содержания фенолов в угоду точному определению одного из представителей этого класса соединений в анализируемой пробе. В связи с этим не существует одного, наиболее предпочтительного метода определения фенолов, осложняющихся также достаточно низкими значениями ПДК этих соединений (ПДК в питьевой воде – 0,25 мг/л). Очевидно, что для успешного решения проблемы определения фенолов необходима стадия их предварительного концентрирования с последующим надежным количественным определением нативных или подвергнутых дериватизации форм. Поиск материалов для концентрирования, реагентов для дериватизации, а также выбор методов аналитического определения фенолов – актуальная и по ряду позиций пока ещё не решенная задача. Широкое применение в качестве сорбентов различных наноматериалов, доступных природных сорбентов в значительной степени способствуют решению ряда важных вопросов концентрирования опасных загрязнителей, в том числе и группы фенола. В этой связи, цель и задачи диссертационной работы Т.М. Маховой *очевидны, актуальны и практически востребованы*, поскольку связаны с решением важной проблемы – создание новых универсальных сорбентов на основе синтетических нано- и природных материалов, позволяющих достигать практического полного извлечения фенольных соединений на стадии концентрирования посредством твёрдо-фазной экстракции.

Диссертация Т.М. Маховой имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть с подробным описанием использованных материалов, оборудования и методов исследования (глава 2), обсуждение результатов (главы 3-5), выводы, список использованной литературы (97 источников). Диссертация изложена на 120 стр., содержит 49 рисунков и 32 таблиц. Диссертационная работа *аккуратно оформлена*, содержит оглавление, список сокращений и условных обозначений, написана с применением современной номенклатуры в области аналитической химии, спектроскопии, сенсорных систем и поверхностных явлений, включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов; таблицы, графики и фотографии содержат исчерпывающую информацию по полученным новым данным.

В первой главе диссертации представлен подробный критический обзор литературных данных по сорбционным свойствам полимерных нановолокон и природных алюмосиликатов. Обсуждены достоинства и ограничения каждого из материалов, возможные способы их модифицирования и области аналитического применения. Особый акцент сделан на методы получения нановолокон, обсуждаются их селективные и эксплуатационные характеристики. Выполненный наукометрический анализ литературы за последние 20 лет показывает экспоненциальный рост интереса исследователей к этим материалам. Важным достоинством глинистых минералов, как представителей класса алюмосиликатов, являются их экологичность, доступность, а также хорошие сорбцион-

ными свойствами. Однако для эффективного извлечения аналитов, в частности, фенолов, в большинстве случаев требуется модификация глин с помощью, например, катионных ПАВ. Таким образом, анализ данной литературы однозначно показывает **актуальность** и **перспективность** сформулированной темы исследования, поскольку вопросы по применению нановолокон и природных алюмосиликатов для количественного концентрирования и извлечения фенолов из водных сред по ряду позиций остаются нерешенными. Кроме того, выполненный обзор литературы можно рекомендовать для отдельного опубликования в качестве обзорного сообщения.

В диссертационной работе тщательно изложены методы исследования и техника эксперимента (глава 2). Подробно описаны примененные автором исходные реактивы, материалы и их квалификация по степени чистоты и основные физико-химические параметры. Детально и грамотно описаны получение нановолокон, очистки и активации природного минерала глауконита. На высоком профессиональном уровне описаны аппаратура и техника измерений: сканирующая электронная микроскопия, статическая адсорбция, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, флуориметрия и др. Особо отмечу тот факт, что подавляющая часть экспериментальных данных в условиях выполненного эксперимента получена впервые.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов, полученных для сорбции фенола и его производных на природном минерале глауконите. Была исследована сорбция как нативных соединений, так и их дериватов, полученных действием различных реагентов. Немаловажно, что все стадии выполненных измерений подробно обсуждены и прописаны, что безусловно свидетельствует в пользу их **воспроизводимости** в дальнейших исследованиях. Глубоко и системно изучена сорбция органических соединений. Применены различные теоретические модели адсорбции и высказано ряд интересных гипотез относительно молекулярного механизма сорбции фенолов. Обсуждается влияние различных факторов (рН, температура, концентрация) на динамику сорбции фенолов на глауконите. В заключении сделан вывод о том, что для сорбции на глауконите существуют и ограничения. Так, при повторном проведении реакции азосочетания фенолов с 4-нитрофенилдиазонием, результаты воспроизводятся с погрешностями не менее 15 %.

Четвертая глава диссертации посвящена подробному изучению сорбции фенолов на нетканых материалах. Детально рассмотрено получение нановолокон (предпочтение отдано методу бескапиллярного электроформования), изучению сорбционных свойств полученных нановолокон в отношении некоторых фенолов. Определено влияние условий электроформования и размера волокон на эффективность сорбции. Установлено влияние рН и других факторов на характер сорбции фенолов. Впервые получены изотермы сорбции и дана интерпретация особенностей сорбции фенолов на нетканых материалах.

Пятая глава посвящена практическому применению результатов выполненных исследований. Выполнено цветометрическое определение фенолов с применением математической обработки окрашенных зон цветовых изображений; предложены оригинальные методики сорбционно-цветометрического и спектрофотометрического определения фенолов; показаны примеры определения фенолов в реальных объектах. Последнее позволяет сделать вывод о высокой **практической значимости** выполненных исследований и полученных результатов.

При ознакомлении с материалами диссертации и авторефератом можно сделать однозначный вывод о том, что Т.М. Махова является **сложившимся специалистом** в области аналитической химии органических загрязнителей окружающей среды, методам концентрирования и пробоподготовки, применению наноразмерных материалов в сорбционных методах, оптических методов анализа, тест-методов анализа, а также химии поверхностных явлений и математической обработки

аналитических сигналов. Т.М. Махова профессионально владеет различными методами и приёмами оптических измерений, хорошо разбирается в методах дериватизации целевых аналитов, синтезе сорбентов с заданным набором физико-химических характеристик поверхности, владеет методами их модифицирования и обработки, глубоко понимает теорию и практику метода твёрдофазной экстракции и цветометрии. Высокий научный и методический уровень представленной диссертации, без сомнения, позволяет охарактеризовать диссертанта как самостоятельного и сложившегося специалиста в области химического анализа, сорбционных и оптических методов исследования.

Достоверность полученных в диссертации Т.М. Маховой результатов и выводов не вызывает сомнений, поскольку они согласуются с данными литературы, получены на современном оборудовании, характеризуются высокой сходимостью с результатами альтернативных методов анализа, внутренней непротиворечивостью результатов эксперимента с известными теоретическими положениями, выраженным физическим смыслом использованных теоретических моделей и полученных закономерностей. Очень подробное описание экспериментальной части диссертации, четкая аргументация выбора того или иного инструментального метода, включая технические особенности использованных методик и оборудования, служит надежным критерием достоверности, правильности и воспроизводимости полученных новых экспериментальных данных. Предложенные автором оптимальные условия получения нановолокон из различных полимерных матриц представляют большой интерес для специалистов из пограничных областей химии: хроматографии, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений и др. Нет сомнений, что полученные в работе наносорбенты могут обладать значительно более широким спектром сорбционной селективности и поэтому исследования в данном направлении, безусловно, являются перспективными и необходимыми. При соответствующей направленной модификации поверхности нановолокон, они могут обладать уникальными ионообменными, комплексообразующими и др. полезными свойствами. Вместе с тем, необходимо изучать и физиологическую активность подобных материалов с оценкой возможного их практического использования в биомедицинских и экологических целях.

Необходимо сказать и об **апробации** работы. Выполнены все необходимые требования к опубликованию полученных новых данных: имеется 4 статьи из перечня ВАК, а также тезисы 10 докладов на профильных представительных международных и всероссийских конференциях. К сожалению, в кандидатских работах последних лет можно не часто встретить ссылки на полученные авторами патенты и авторские свидетельства. Вместе с тем, подробное изложение методик анализа, способов концентрирования и выделения важнейших токсикантов и загрязнителей, метрологических характеристик найденных аналитических решений и т.д. указывает на целесообразность закрепления за авторами выполненных диссертаций их приоритета по практическому применению полученных результатов. В связи с этим считаю необходимым рекомендовать автору диссертации и её коллегам ряд предложенных оригинальных способов определения и концентрирования фенолов в виду их высокой практической важности запатентовать. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия (п.2, 4, 7-10, 12).

Диссертационная работа Т.М. Маховой не лишена **отдельных недостатков** и связанных с ними **вопросов**.

1. Принципиальным различием изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха является то, что на изотерме Ленгмюра существует зона насыщения, а на изотерме Френдлиха её нет (стр.59). Тем не

менее в диссертации одни и те же экспериментальные данные описаны разными изотермами. В каком диапазоне концентраций сорбатов эти изотермы перестают быть эквивалентными?

2. Не происходит ли изменение минерального состава глауконита при его контакте с разными по pH водными растворами фенолов? Какое влияние могут оказывать, например, ионы Fe^{3+} , очевидно образующие в кислой вытяжке из глауконита ($\omega(Fe_2O_3=)$) на сорбцию фенолов?

3. Какие органические соединения могут оказывать мешающее влияние на сорбцию фенолов из водных растворов на рассмотренных сорбентах при совместном с ними присутствии в реальных объектах? Почему матричный эффект оценен только по присутствию неорганических ионов? Какова селективность рассмотренных сорбентов в отношении изученных фенолов?

4. К сожалению, в работе не была выполнена оценка сорбционных свойств изученных сорбентов с данными для других типов сорбентов (активными углями, пористыми полимерами, силикагелями).

5. По тексту диссертации имеется ряд неточных и неудачных выражений: «...**катионных ПАВ, в частности β -циклодестрина...**» (β -ЦД не являются катионными ПАВ) (стр.38); «**время сорбции**» (вернее, время достижения сорбционного равновесия) (стр.9, 57, 74, 84); «...ионные связи в кислой среде между заряженными частицами органических аналитических форм...» (вернее, электростатические взаимодействия) (стр.94).

Важно подчеркнуть, что сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общей, безусловно, *положительной оценки* диссертационного исследования Т.М. Маховой.

Результаты работы *могут быть использованы* в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Башкирском государственном университете (г. Уфа), Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург), Самарском государственном техническом университете (г. Самара), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва), Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (г. Москва) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по методам пробоподготовки, выделения и концентрирования аналитов из различных сред, физико-химическим основам современных методов анализа, методам оптической спектроскопии, химии поверхности, наноаналитике, спецкурсам по эколого-аналитическому мониторингу объектов окружающей среды, анализе вод и тест-методам. Замечу, что предложенные новые наноразмерные материалы для сорбционного концентрирования, эффективные методы дериватизации фенольных соединений, а также методики раздельного (суммарного) спектрофотометрического и колориметрического определения фенолов, без сомнения, будут полезны и востребованы специалистами в области химического анализа, а также могут представлять определенный интерес для исследователей сорбционных процессов и концентрирования, специалистов в области наноаналитики и гибридных методов, использующих наноструктурированные сорбенты.

Диссертационная работа Т.М. Маховой "*Сорбционное концентрирование и определение некоторых фенолов с применением глауконита и синтетических нановолокон*" полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, как научная квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для развития методов концентрирования и определения опасных

веществ в объектах окружающей среды, совершенствования методологии направленной дериватизации аналитов для перевода их в удобную для определения форму, изучения физико-химических процессов на поверхности природных и синтетических сорбентов различной природы, лежащих в основе создания высокоэффективных, селективных и экспрессных методов концентрирования, выделения и определения целевых соединений в сложных многокомпонентных системах, поиска и реализации новых аналитических решений на основе доступных средств измерений малых концентраций веществ, внедрения наноразмерных материалов в практику аналитических измерений, а также расширения сферы практического применения оптических методов исследования для решения актуальных задач аналитической химии.

Безусловно, соискатель учёной степени Татьяна Михайловна Махова, *заслуживает присуждения* ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук
(специальности 02.00.04 – физическая химия и
02.00.02 – аналитическая химия), член НСАХ РАН,
доцент кафедры аналитической и физической химии
химико-технологического факультета Самарского
государственного технического университета
(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, кафедра аналитической
и физической химии
e-mail: snyashkin@mail.ru,
тел.: (846) 3222251



Яшкин Сергей Николаевич
18 ноября 2022 года

Подпись д.х.н., доцента Яшкина С.Н. заверяю:
Ученый секретарь СамГТУ, д.т.н.



Ю.А. Малиновская