

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Марковой Екатерины Сергеевны на тему: «Пассивная сорбция летучих органических соединений на новых углеродсодержащих материалах и их последующая идентификация методом газовой хроматографии с термодесорбцией» по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Актуальность выбранной темы. Пассивная сорбция, которая является предметом исследования в обсуждаемой диссертационной работе, основана на свободной диффузии молекул аналитов из неподвижной анализируемой среды к сорбирующей фазе. Этот метод имеет объективные преимущества с точки зрения простоты и экономичности по сравнению с активной сорбцией, осуществляемой при пропускании анализируемой пробы через сорбент. Существует несколько областей, в которых применение пассивной сорбции особенно целесообразно. Это индивидуальная химическая дозиметрия и геохимическая разведка углеводородных ископаемых.

Современная газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ–МС) позволяет определять и идентифицировать достаточно низкие для решения этих задач концентрации углеводородов после их сорбционного концентрирования. Однако развитие и широкое внедрение пассивной сорбции сдерживается отсутствием доступных сорбентов отечественного производства. В настоящее время повсеместно используются дорогостоящие импортные сорбенты. В этой связи актуальность диссертационной работы Марковой Е.С., посвященной изучению пассивной сорбции летучих органических соединений из газовой фазы на новых углеродсодержащих материалах отечественного производства, не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Научные положения, вынесенные на защиту, промежуточные и основные выводы и рекомендации в диссертационной работе Марковой Е.С. аргументированы и логически обоснованы. Достаточно ясно сформулирована цель работы, для достижения которой соискателю было необходимо обосновать выбор тех или решений задач сорбционного концентрирования аналитов, найти оптимальные схемы его инструментальной реализации применительно к выбранному методу конечного определения (газовой хроматографии) и оценить возможности предложенных схемных решений. Практически все указанные задачи были успешно решены.

Экспериментальную часть работы предваряет обширный критический обзор литературы, адекватно отражающий достоинства и недостатки существующих сорбентов и схем сорбционного концентрирования, используемых для концентрирования летучих органических соединений при газохроматографическом анализе воздуха. Среди множества существующих сорбционных материалов для пассивной сорбции автором выбраны новые отечественные углеродсодержащие сорбенты с различной удельной поверхностью: вспененный графит, композит на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука, а также монолитный сорбент на основе резорцина. Среди возможных вариантов десорбции выбрана экологически чистая термическая десорбция, обеспечивающая более высокую чувствительность анализа по сравнению с десорбцией органическими растворителями. При этом выбран менее экспрессный, но более чувствительный вариант двухстадийной десорбции. Аналитические возможности предложенных сорбентов сопоставлены с наиболее ёпопулярными сорбентами Tenax-TA и Tenax-GR, используемыми при пассивной сорбции летучих органических соединений из воздуха.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов в диссертационной работе Марковой Е.С. у оппонента сомнений не вызывает. Они базируются на многообразии использованных современных технических средств измерений и критическом анализе полученных результатов. В работе использовали три различные хроматографические системы, снабженные квадрупольными масс-селективными детекторами, а сбор и обработка хроматографических данных осуществлялась с помощью общепринятого программного обеспечения. Апробация разработанных схем проводилась на реальных пробах с использованием серийно выпускаемых средств измерений, внесенных в государственный реестр средств измерений и имеющих актуальные свидетельства о периодической поверке. Обработка и статистический анализ экспериментальных данных, а также интерпретация полученных результатов были проведены с использованием общепринятых метрологических подходов.

В работе особое внимание уделяется процедуре тщательной подготовки сорбентов к концентрированию аналитов и анализу холостых проб, что несомненно увеличивает достоверность полученных результатов. Автору удалось предложить сорбенты и разработать процедуру их подготовки, исключая появление каких-либо артефактов в процессе транспортировки и хранения отобранных проб. В частности проведенный с использованием предложенных сорбентов анализ воздуха над почвой Истринского леса показал полное отсутствие маркеров нефти.

Основные результаты рассматриваемой работы опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в наиболее авторитетных международных базах данных Web of Science и Scopus, а также доложены на 5 всероссийских конференциях химико-аналитического профиля.

Научная новизна и практическая значимость. В обсуждаемой работе предложены новые углеродсодержащие материалы для высокоэффективной пассивной сорбции ЛОС различной природы из газовой фазы при решении нескольких практически важных задач. Обоснован смешанный адсорбционно-абсорбционный механизм удерживания углеводородов из газовой фазы композиционным материалом на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука. Именно смешанный механизм объясняет более высокую сорбционную емкость этого материала по отношению к углеводородам по сравнению с полимерным сорбентом Тенакс-ТА, удельная поверхность которого почти в 15 раз больше. Установлено, что предложенный композит по своим сорбционным и эксплуатационным свойствам превосходит отдельные материалы, его составляющие.

Соискателем предложены решения нескольких практически важных для реализации пассивной сорбции задач: анализа почвенного воздуха, объектов пищевой промышленности (конфеты) и фармакопейных растений (ромашка аптечная). Подобраны материалы контейнера для транспортировки и хранения сорбентов. Показана непригодность применения для этой цели традиционного полипропилена и полистирола. Обоснована возможность многоразового применения предложенных сорбентов. В качестве полной замены наиболее популярного для проведения площадной геохимической съемки сорбента – Тенакса предложен композит из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука, не уступающий ему по своим аналитическим возможностям. Доказана достаточно высокая повторяемость результатов, получаемых при осуществлении пассивной сорбции на предложенных сорбентах и последующей двухстадийной десорбции.

Вопросы, замечания и спорные моменты обсуждаемой работы.

1. В диссертации не обозначены в явном виде преимущества защищаемых монолитных сорбентов по сравнению с традиционными гранулированными сорбентами.

2. Непонятно отсутствие в перечне аналитов бензола, толуола и ксилола, которые содержатся в нефти на уровне нескольких промилле и в почве значительно более подвижны, чем ПАУ.

3. Неудачно сформулировано первое положение, вынесенное на защиту. Указанные в нем расход продувочного газа (150 мл/мин) и время продувки (30 мин) обеспечивают наилучшую чувствительность определения аналитов исключительно по отношению к используемым в работе сорбционным модулям с определенными геометрическими размерами.

4. В диссертации нет даже упоминания о значительном влиянии температуры на результаты пассивной сорбции. Особенно критична необходимость термостатирования процесса для получения воспроизводимых результатов при изучении скорости адсорбции аналитов (разд. 3.11 диссертации).

Технические замечания.

1. Литературный источник [87] не содержит описания типов капиллярных колонок, как это указано в подписи к рис. 12 (стр. 34).

2. Объемы отбираемой нефти и модельных смесей выражены в недопустимых единицах (каплях) (стр. 54, 61, 75, 76).

Отмеченные выше замечания и вопросы являются малозначительными для общей положительной оценки диссертационной работы. Автореферат объективно отражает содержание диссертационной работы, а содержание публикаций соискателя объективно передает основное содержание диссертации.

Заключение. Диссертация Марковой Е.С. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным Положением о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Маркова Е.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент: доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Родинков Олег Васильевич

_____ 02.03.2023

Контактные данные:

Телефон +7(953)-140-49-49. Электронная почта o.rodinkov@spbu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия.

Адрес места работы: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

Рабочий телефон – (812)-428-94-24. Электронная почта o.rodinkov@spbu.ru


подпись