

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию 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 темы обусловлена необходимостью поиска новых месторождений для сохранения ресурсного потенциала Российской Федерации на фоне истощения уже открытых месторождений. Использование методов поверхностной геохимической съёмки позволяет повысить вероятность обнаружения новых месторождений, не применяя дорогостоящие технологии. Для этого предлагается использовать метод пассивной сорбции углеводородов. Однако для его корректного применения необходимо подобрать подходящий сорбент, изучить его свойства и оценить эффективность как сорбции, так и десорбции углеводородов при выполнении хроматографического анализа их состава. Таким образом, тема изучения метода пассивной сорбции и идентификации состава удерживаемых углеводородных соединений является актуальной, в первую очередь в нефтегазовой отрасли, но в зависимости от функциональных характеристик сорбентов может в последствии применяться и в других областях. В работе предлагается исследовать отечественные аналоги ведущего зарубежного сорбента и оценить перспективу их применения с помощью подходов аналитической химии.

Цель работы. Целью работы автора является оценка возможности применения новых углеродных и композиционных материалов, монолитов при пассивной сорбции легколетучих органических веществ с последующим их анализом методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) с системой термодесорбции, в частности, для разработки способа обнаружения нефтяных

залежей методом площадной геохимической съёмки и анализа легколетучих органических веществ в лекарственных препаратах и пищевых объектах.

Научная новизна:

Материалы на основе вспененного графита, резорцина, а также композиты из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука предложены и исследованы для обнаружения летучих органических соединений в воздухе.

Автором оптимизированы термодесорбционные и газохроматографические условия определения *n*-алканов, аренов и циклоалканов на поверхностях предложенных сорбентов, при которых достигается наибольшая интенсивность пиков. Установлены условия, при которых наиболее эффективно отделяются сорбированные углеводородные соединения с поверхности сорбентов, подобраны условия съёмки, а также предложена оптимальная форма сорбентов и ёмкости для их использования.

Продемонстрирована сходимость получаемых результатов на сорбентах из вспененного графита, композита из SiC (марки М4) и БНК, полимере Tenax-ТА. Автор показал, что значения относительных стандартных отклонений для высот пиков *n*-алканов C₈–C₂₀ и их времен удерживания не превышают 5% для всех сорбентов.

Впервые установлена степень десорбции соединений с поверхностей материалов за 1 анализ. Автор показал, что в зависимости от сорбента она составляет 87–100% для Tenax-ТА, 92–96% для SiC-БНК-композита и 64–69% для монолита из вспененного графита. Показана возможность применения монолитов не только для обнаружения *n*-алканов в различных объектах, но и для их количественного определения.

Построены зависимости высоты пика декана от времени его пассивной сорбции для полимера Tenax-ТА, монолита из вспененного графита и SiC-БНК-композита. Указана длительность пассивного пробоотбора, необходимая для выхода графика на плато: 1–2 дня для Tenax-ТА, 2 дня для SiC-БНК-композита и 3–4 для для монолита из вспененного графита.

Впервые проведено исследование для предлагаемых сорбентов на реальных объектах. С помощью сорбента на основе вспененного графита, SiC(M4)-БНК-композита и Tenax-TA проанализирован почвенный воздух на 2 территориях (в Оренбурге и Барнауле) путем пассивной сорбции ЛОС и последующем их обнаружении методом ТД/ГХ/МС в оптимизированных условиях. Показаны преимущества новых углеродсодержащих материалов для решения задач нефтепоисковой геохимии по сравнению с порошком Tenax-TA в таких параметрах как: максимальная рабочая температура, монолитная структура. Показано отсутствие значимых различий между Tenax-TA и SiC-БНК-композитом в диапазоне идентифицированных в почвенном воздухе УВ, сходимости пиков, полноте десорбции УВ за 1 анализ, скорости сорбции при комнатной температуре. Продемонстрирована возможность повторного применения предложенных сорбентов (до 10 раз).

Научная новизна принципиальных вопросов не вызывает.

Защищаемые положения:

1. Наилучшая чувствительность определения *n*-алканов, аренов и циклоалканов, поглощенных исследуемыми сорбентами из модельной смеси, методом ТД/ГХ/МС достигается при следующих условиях: скорость потока продувочного газа 150 мл/мин, время продувки 30 мин (ТД с холодной ловушкой), лайнер со стекловатой (ТД с криофокусированием), деление потока 1:100 при концентрации УВ в модельной смеси 100 мкг/мл;
2. Степень десорбции УВ с поверхностей материалов за один анализ составляет 64–69% для монолита из графена и 92–96% для SiC(M4)-БНК-композита. Результаты анализов модельной смеси воспроизводятся, сходимость пиков *n*-алканов лежит в пределах 5%;
3. Монолит из вспененного графита и SiC(M4)-БНК-композит можно использовать неоднократно (минимум 10 раз). Между применениями сорбенты необходимо термически обработать в течение 4 часов при 400 и 300°C соответственно;

4. Сорбент из вспененного графита и SiC(M4)-БНК-композит подходят для обнаружения нефтяных маркеров в почвенном воздухе путем пассивной сорбции этих соединений в течение 2–4 недель на поверхности материалов с последующей их идентификацией методом ТД/ГХ/МС;

5. SiC(M4)-БНК-композит можно применять для идентификации ЛОС из объектов пищевой (фруктов, ароматизаторов, конфет) и фармацевтической (травяных сборов) промышленности.

Практическая значимость обусловлена возможностью использования монолитов из вспененного графита и резорцина и композиционных материалов из бутадиен-нитрильного каучука и карбида кремния (марок М4 и М40) в качестве сорбентов для улавливания углеводородов, которые могут быть индикаторами наличия месторождений нефти и газа на неразведанных территориях. Автором разработан способ их транспортировки и подобраны условия для удаления соединений с поверхности сорбентов и их хроматографического анализа.

Диссертация содержит 4 главы, введение, заключение, в том числе 62 рисунка, 34 таблицы. В работе проводится обзор сорбентов и методов анализа сорбируемых углеводородов, описаны материалы и методы исследования, включая синтез монолита из резорцина и приготовление модельных смесей, подробно рассматриваются особенности применения углеродных монолитов для пассивной сорбции углеводородов и показаны результаты апробации исследований на нескольких площадях. Подробно рассмотрены подходы к отработке технологии десорбции, проанализированы функциональные возможности сорбентов и показаны различия в работе с конкретными углеродными монолитами. Библиографические ссылки включают 131 наименование.

В тоже время, как и любое большое исследование, работа не лишена спорных моментов и вопросов, основные из которых отмечены ниже:

1. Оппонент считает, что при использовании метода площадной геохимической съёмки очень важно знать, какие легколетучие

углеводородные соединения характерны для полигона в случае наличия месторождения на глубине. В обзоре такой информации не приводится. Отсутствие критериев наличия месторождений является существенным недостатком, так как в будущем при использовании сорбентов нет списка тех соединений, которые требуется идентифицировать, и сорбционные характеристики не «настраиваются» на конкретную цель.

2. Замечания ко второй главе:

2.1. Автор не объясняет температурный режим обжига сорбента из резорцина. Приведённые ссылки не позволяют оценить корректность выбора режима. В первой главе эта информация также отсутствует.

2.2. При описании методики пассивной сорбции указаны две высоты, на которых подвешиваются сорбенты: 2 и 15 см. В разделе не указано время выдержки, не сказано об интервалах. При этом в разделе по условиям анализа почвенного воздуха высота подвешивания сорбента не указывается. Ничего не говорится и о расстоянии от стенок до углубления в почве до сорбента. Таким образом неясно, можно ли сравнивать полученные результаты.

2.3. В работе нет лабораторного сравнения для сорбентов, использованных на территории Барнаульского полигона. Температуры, при которых проводился анализ на полигоне, существенно отличаются от температур проведения предварительных анализов. Оценка эффективности сорбента в других условиях не проводилась, нельзя сделать вывод о качестве результатов. Фактически, эти эксперименты не являются показательными.

3. Замечания к третьей главе:

3.1. При подборе оптимального состава модельной смеси предлагается состав, ориентированный на 15-20 соединений. Такой набор будет явно ограничен по сравнению с реальной системой. По результатам двумерной хроматографии автор выделяет только алканы от C_8 до C_{16} , однако при анализе на полигоне были получены соединения с длиной цепи до C_{30} , что будет отличаться от модельной смеси. С учётом возможной селективной сорбции

соединений с разной подвижностью, можно говорить, что модельная система могла быть подобрана не совсем корректно.

3.2. При выборе сорбентов для исследования показано, что монолит из вспененного графита десорбирует только лёгкие углеводороды, гептадекан уже не десорбируется с поверхности сорбента. При этом есть вероятность, что и некоторые более лёгкие n-алканы с длиной цепи C_{13} до C_{16} не будут десорбироваться, поскольку в модельной смеси их не было. Поскольку биомаркерами нефти являются такие соединения, как пристан и фитан, которые не будут десорбироваться с данного сорбента, следовало бы предположить, что монолит из вспененного углерода не подходит для идентификации наличия нефтяных залежей.

3.3. Для оптимизации условий определения углеводородов с целью повышения чувствительности выбран монолит из вспененного графита. Однако ранее было показано, что данный сорбент хуже всех десорбирует ряд соединений. При нанесении капель разной концентрации существует вероятность, что на больших концентрациях часть молекул не будет образовывать физических связей с поверхностью сорбента, что будет обеспечивать больший выход при термодесорбции и более интенсивный пик. Это подтверждается графиками выхода додекана и гексилбензола, интенсивность пика которых при концентрациях 80 ppm и ниже одинаковая. Оппонент считает, что оптимизацию условий стоило проводить на другом сорбенте либо на нескольких разных. Вероятно, условия могут измениться.

3.4. По результатам подбора условий автор предлагает исключить из модельной системы моноароматические углеводородные соединения. Необходимо понимать, что из-за различий в строении в разных погодных условиях сорбция насыщенных и ароматических соединений будет различаться, при этом ароматические соединения сорбируются сильнее. На этом, в частности, основан метод разделения нефтей по группам. Исключение непредельных соединений не позволит полноценно исследовать характеристики сорбентов.

3.5. Утверждение «углеродный сорбент лучше поглощает и десорбирует легколетучие вещества, а карбид кремния, наоборот» не доказано в работе. Качество поглощения соединений не оценивалось, выполнен только анализ отдачи соединений при десорбции.

3.6. Автор утверждает, что скорость насыщения поверхности для разных соединений будет разная. Однако оценивается не количество адсорбированных соединений, а количество десорбированных. Нельзя однозначно говорить о скорости насыщения сорбентов.

3.7. Термин «типичная хроматограмма» некорректен, так как в случае сорбции-десорбции нет принятого вида диаграмм.

3.8. Проведение экспериментов по сравнению сорбентов при работе на полигонах некорректны. Различаются как условия исследований, так и состав сорбируемых систем.

3.9. Оппоненту неясен выбор массы почвы для анализа. Неочевидно, чем обусловлена такая цифра. Утверждение «Ни на одной из полученных хроматограмм не обнаружено характерное для нефтей распределение интенсивностей пиков *n*-алканов» некорректно, так как гауссово распределение и для флюидов с полигона не наблюдается.

4. Замечания по главе 4:

4.1. Использование метода пассивного пробоотбора вместо активного может сказаться при применении сорбента в пищевой и фармацевтической промышленности. В будущем рекомендуется смоделировать активный пробоотбор.

4.2. Не указано, почему длительность пассивного пробоотбора составляет 48 часов. Неясно, почему температура десорбции выбрана равной 250°C, когда сорбент позволяет проводить обработку при большей температуре. Увеличение температуры может способствовать большей десорбции компонентов и эффективности анализа.

4.3. При анализе продуктов питания не проводилось определение состава конфет и ароматизатора «Банан» другими способами, за исключением

пассивной сорбции. Нельзя сделать вывод, что все соединения сорбируются на монолите SiC-БНК и происходит последующая десорбция всех веществ.

5. Общие замечания:

5.1. Автор выполнил большую работу по отработке технологии применения отечественных сорбентов для поверхностной геохимической съёмки. К сожалению, не все условия сорбции и десорбции компонентов рассмотрены в работе. Было бы интересно увидеть результаты исследований, посвящённых изменению сорбционных характеристик при повторном использовании сорбентов. Также важно сопоставить предлагаемый сорбент из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука и полимер Терах-ГА на одном полигоне и при одинаковых условиях.

5.2. В качестве незначительного замечания стоит отметить, что порядок перечисления объектов в тексте и приведения рисунков и таблиц часто не соответствуют друг-другу, что сбивает читателя и иногда не позволяет сразу воспринять информацию. Также важно пояснять выбор некоторых условий, таких как длительность сорбции или температура сушки, чтобы чётче понимать протекающие процессы и оценивать возможные изменения при изменении условий.

Заключение. Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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.

Соискатель Маркова Екатерина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,

старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих
ископаемых геологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

Калмыков Антон Георгиевич

«07» марта 2023 г.

Контактные данные:

Телефон: +7(977)7090857

Адрес электронной почты: a.kalmykov@oilmsu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.11 – Коллоидная химия.

Почтовый адрес организации с указанием индекса:

119234, Российская Федерация, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1,
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Геологический факультет

Тел. рабочий: +7 (495) 930-81-73

E-mail: a.g.kalmykov@gmail.com