

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Марковой Екатерины Сергеевны «Пассивная сорбция летучих органических соединений на новых углеродсодержащих материалах и их последующая идентификация методом газовой хроматографии с термодесорбцией», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия (химические науки)

В настоящее время **актуален** поиск альтернативных материалов для пассивной сорбции легколетучих веществ, в частности, при решении задач геологии и разработки способа идентификации нефтяных маркеров в почвенном воздухе. Преобладающее число работ по пассивной сорбции углеводородов при оценке нефтегазоносности территории посвящено использованию полимера Тенах-ТА. Однако, данный сорбент не универсален и не разрабатывался специально для решения такой геологической и химико-аналитической задачи. Кроме того, Тенах-ТА производится не в РФ, нет возможности влиять на его структуру в процессе синтеза для получения оптимального сорбента для площадной геохимической съемки, есть зависимость от сроков поставки полимера, его стоимость достаточно высока. В связи с этим особый интерес представляют монолитные сорбенты на основе вспененного графита и карбида кремния. Эти материалы никогда ранее не применяли для решения задач аналитической химии или нефтепоисковой геохимии.

В качестве метода анализа сорбентов целесообразно использовать газовую хроматографию (ГХ), поскольку определяют летучие вещества. Применение термодесорбционного (ТД) способа ввода пробы позволяет сконцентрировать аналиты, избежать наложения пиков некоторых матричных компонентов, а иногда даже ускорить пробоподготовку. Такой вариант экологичнее и безопаснее для человека, проводящего анализ, так как не требуется применение токсичных веществ.

**Научная новизна** состоит в том, что в данной работе материалы на основе вспененного графита, резорцина, а также SiC-БНК-композиты предложены и исследованы для обнаружения легколетучих органических веществ (ЛОС) в воздухе. Оптимизированы ТД и ГХ условия определения *n*-алканов, аренов и циклоалканов на поверхностях предложенных сорбентов, при которых достигается наибольшая интенсивность пиков. Продемонстрирована сходимость получаемых результатов на сорбентах из вспененного графита, композита из SiC (марки М4) и бутадиев-нитрильного каучука (БНК). Установлена степень десорбции соединений с поверхностей материалов за 1 анализ: 87–100% для Тенах-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. Указана минимальная необходимая длительность пассивного пробоотбора: 1–2 дня для Тенах-ТА, 2 дня для SiC-БНК-композита и 3–4 для монолита из вспененного графита. На нескольких реальных объектах показаны преимущества новых углеродсодержащих материалов для решения задач нефтепоисковой геохимии по сравнению с порошком Тенах-ТА. Показано отсутствие значимых различий между Тенах-ТА и SiC-БНК-композитом в диапазоне идентифицированных в почвенном воздухе УВ, сходимости пиков, полноте десорбции УВ за один анализ, скорости сорбции при комнатной температуре. Продемонстрирована возможность повторного применения предложенных сорбентов (до 10 раз).

**Практическая значимость** состоит в предложении альтернативных импортному сорбенту Tenax-TA сорбционных материалов для обнаружения нефтяных маркеров в почвенном воздухе. Изучены монолиты из вспененного графита и резорцина и композиционные материалы из бутадиен-нитрильного каучука и карбида кремния (марок М4 и М40). Подобраны условия термической обработки сорбентов перед проведением анализа с целью удаления с их поверхности различных примесей – температура отжига, при которой не разрушается материал (250°C для Tenax, 300°C для SiC-БНК-композитов и 400°C для монолитов из вспененного графита и резорцина), а также длительность процедуры (4 часа).

Разработан способ транспортировки материалов, а также их хранения. Предложено применение стеклянных емкостей для защиты сорбентов от загрязнений. Показана нецелесообразность использования полипропиленовых и полистирольных пробирок из-за сорбции фталатов, тетрагидрофурана и фенола. Продемонстрированы результаты пассивной сорбции углеводородов из сырой нефти Уренгойского месторождения, а также 2-х образцов почвенного воздуха (в Оренбурге и Барнауле).

**Степень достоверности** проведенных исследований обеспечивалась применением современного хроматографического и спектрального оборудования. На момент проведения измерений все используемое оборудование имело актуальное свидетельство о периодической проверке.

По результатам проведенного исследования **опубликовано** 9 печатных работ: 4 статьи и 5 тезисов работы, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных для публикации результатов диссертационных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста и содержит 62 рисунка и 34 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 131 наименование.

Анализ исследования, представленного Е.С. Марковой, показывает, что в его результате автором получен ряд новых ценных научных и практических результатов. Тем не менее, по работе имеется ряд следующих вопросов и замечаний:

1. Для объективной оценки свойств и поведения, представленных в работе сорбционных систем следовало привести кроме удельной поверхности и другие наиболее важные текстурные характеристики сорбентов, такие как: размер и объем микро, мезо и макропор и их распределение по радиусам.
2. В табл. 1 (стр. 5) указано, что целью разработки сорбента *Tenax-GR* было использование его для поглощения легколетучих примесей из воздуха, однако в работе исследование было сосредоточено на сорбенте *Tenax-TA*.
3. В табл. 4 (стр. 15) для трех исследованных сорбентов приведены значения (3-4, 2 и 1-2 **дня** ?) “скорости сорбции декана при комнатной температуре”. Но скорость не измеряется в единицах времени, не та размерность. Возможно, в данном случае имелось в виду время достижения сорбционного равновесия?
4. Вызывает сомнение правильность представленных в табл. 4 (стр. 16) значений максимальной емкости (по н-додекану). Так максимальная емкость SiC(M4)-БНК композита  $15 \text{ нг/м}^2$  в  $\sim 1,7$  раза больше, чем емкость  $9 \text{ нг/м}^2$  Tenax-TA, в то время как площадь поверхности SiC(M4)-БНК ( $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в **17,5 (!)** раз меньше, чем площадь поверхности ( $35 \text{ м}^2/\text{г}$ ) Tenax-TA?

Сделанные замечания не снижают общей, безусловно, положительной оценки диссертационного исследования. Рассмотренная диссертационная работа актуальна, общие выводы логично вытекают из содержания работы, являются научно обоснованными, достоверными и объективно отражают научную новизну диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что работа Марковой Е.С. по объему материала, актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Ее автор - Маркова Екатерина Сергеевна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Ланин Сергей Николаевич

119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

Химический факультет; Телефон: +7(495) 939 1926,

E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (химический факультет МГУ).

Профессор кафедры физической химии

Д.х.н. по специальности 02.00.04 – Физическая химия,

Профессор

Ланин Сергей Николаевич

21 февраля 2023 года

