

**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

Одним из методов, широко используемых в современной геологоразведке для оценки нефтегазоносности территории, а также экомониторинга окружающей среды или разрешения споров хозяйствующих субъектов, является пассивная сорбция углеводородов. Ключевым этапом данного процесса является отбор образца в полевых условиях, его последующая транспортировка и хранение до момента проведения ГХ анализа. Основным устройством для пассивного отбора пробы являются картриджи (патроны) специальной конструкции, наполненные, как правило, полимером Tenax-ТА. Однако, данный сорбент имеет определенные недостатки, которые правильно отмечены диссертантом в представленной работе. Эти недостатки могут быть устранены целенаправленным синтезом новых сорбционных материалов, синтезируемых специально для пассивной сорбции легколетучих органических веществ. Получение таких материалов и изучение их свойств, несомненно, являются **актуальной задачей** современной аналитической химии, в частности, в её приложения для решения задач пассивной сорбции и анализа легколетучих веществ из грунтовых и аналогичных источников, идентификации нефтяных маркеров в почвенном воздухе и экомониторинга окружающей среды.

**Цели настоящей работы** определяются набором актуальных задач, которые поставил перед собой автор. Эти задачи он видит, прежде всего, в оценке возможности применения новых углеродных и композиционных материалов для пассивной сорбции легколетучих органических веществ, с последующим их анализом методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС), что в перспективе должно позволить разработать улучшенный способ обнаружения нефтяных залежей методом площадной геохимической съемки. Предполагается также изучение возможности применения новых сорбентов для анализа легколетучих органических веществ в лекарственных препаратах и пищевых объектах.

**Научная новизна** работы связана с исследованием новых сорбционных материалов на основе вспененного графита, карбида кремния или резорцина. Эти сорбенты еще не применялись для решения задач нефтепоисковой геохимии и идентификации нефтяных маркеров в почвенном воздухе. Они имеют монолитную структуру, обладают высокой механической прочностью, способностью к регенерации и химической стойкостью в кислых и щелочных средах. Их получение может быть относительно просто налажено в химической лаборатории, и изучение их свойств представляется новым и интересным направлением в области пробоподготовки и пассивной георазведки. Оптимизированы условия определения *n*-алканов, аренов и циклоалканов на сорбированных на предложенных сорбентах, позволяющие достичь наибольшей интенсивности пиков. Продемонстрирована сходимость получаемых результатов на сорбентах из вспененного графита, композита из SiC (марки М4) и БНК, полимере Tenax-ТА. Значения относительных стандартных отклонений для высот пиков *n*-алканов C8–C20 и их времени удерживания не превышают 5% для всех сорбентов. Установлена степень обнаружения соединений при их десорбции с поверхностей материалов и показана возможность применения новых сорбентов не только для обнаружения *n*-алканов в различных объектах, но и для их количественного определения.

С помощью сорбентов на основе вспененного графита, SiC(M4)-БНК-композита и Tenax-TA на двух территориях проанализирован почвенный воздух. Показано преимущество новых углеродсодержащих материалов для решения задач нефтепоисковой геохимии по сравнению с порошком Tenax-TA.

**Практическая значимость.** Предложены альтернативные Tenax-TA сорбционные материалы для обнаружения нефтяных маркеров в почвенном воздухе. Подобраны условия термической обработки сорбентов перед проведением анализа с целью удаления с их поверхности различных примесей. Разработан способ транспортировки сорбентов, содержащих отобранные пробы, а также способ их хранения. Предложено применение стеклянных емкостей для защиты сорбентов от загрязнений. Показана невозможность использования полипропиленовых и полистирольных емкостей из-за загрязнения проб фталатами, тетрагидрофураном и фенолом.

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

### **Структура и объем работы**

Представленная диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста и содержит 62 рисунок и 34 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 131 наименование.

Изложению экспериментальных материалов и их обсуждению в работе предшествует основательный **обзор литературы**, в котором систематизированы данные о проведении площадной геохимической съемки, различные методы пробоподготовки, транспортировки отобранных проб и их дальнейшего анализа. Однако, основная часть обзора литературы посвящена описанию сорбционных материалов, используемых для улавливания ЛОС. Эта часть обзора выполнена в

форме справочного пособия, занимает 17 страниц текста диссертации и содержит описание если не всех, то по крайней мере большинства, известных на сегодняшний день сорбентов. Для каждой группы сорбентов приводятся данные о стабильности, строении и о возможных областях применения. Последующие 3 раздела обзора литературы посвящены описанию методов ГХ анализа собранных образцов: приведен перечень колонок и детекторов для разделения и определения нефтяных маркеров, описаны одностадийный и двухстадийный варианты метода термодесорбции анализируемого образца. Критическое рассмотрение имеющихся материалов позволило автору сделать правильный вывод, что среди коммерчески доступных сорбентов нет ни одного, отвечающего всем требованиям, предъявляемым к сорбентам для площадной геохимической съемки и необходимы синтез и исследование новых углеродных и композиционных материалов для пассивной сорбции ЛОС.

**Вторая глава** включает описание используемых в работе химических реактивов, материалов и оборудования; условий и техники проведения экспериментов. Особое внимание уделено физико-химической характеристике новых материалов: сорбентам на основе вспененного графита, монолита на основе резорцина, композитов из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука. Также охарактеризованы рутинно используемые в практике пассивной сорбции ЛОС сорбенты Терах-ТА и GR. В данной работе они используются для сравнения с новыми материалами.

В **экспериментальном разделе диссертации** приведено подробное описание метода получения монолитного сорбента на основе резорцина, а также приготовление и состав тестовых смесей углеводородов. Приведены характеристики оборудования и программного обеспечения, использованного для выполнения анализов.

**Третья глава** посвящена оптимизации условий анализа и факторам, обеспечивающим высокую степень обнаружения модельной смеси алканов и

аренов при их извлечении с поверхности сорбционных материалов. Варьировались: 1) термодесорбционные условия – скорость потока продувочного газа и время продувки для ТД с холодной ловушкой, наполнение лайнера и максимальная температура десорбции для ТД с крио фокусированием; 2) газохроматографические условия – одновременно оптимизировались величина потока, поступающего в хроматографическую колонку, и концентрации УВ в модельных смесях; 3) условия пробоподготовки – выбор материала для транспортировочного контейнера и длительность проведения пассивной сорбции.

Диапазон УВ для модельной смеси подбирали двумерной ГХ образца газовой фазы нефти оренбургского месторождения, сорбируя ее на монолите из вспененного графита. На полученной хроматограмме можно выделить до 35 соединений, трудно разделяемых методом одномерной хроматографии. В этих условиях оптимальным решением явилось разделение упрощенной модельной смеси из 11 соединений. Анализ этой смеси с предконцентрированием УВ на сорбентах на основе SiC/БНК, Tenax-TA и Tenax-GR позволил обнаружить только 7 компонентов смеси, а при предконцентрировании с помощью сорбентов из вспененного графита и резорцина – только 4 компонента. Эти результаты позволили исключить сорбент на основе резорцина из списка используемых материалов для идентификации УВ. Кроме того, сорбенты Tenax-TA и Tenax-GR не показали принципиальных отличий в анализе УВ, что позволило использовать в качестве материала для сравнения только один сорбент, Tenax-TA.

Проведенная оптимизация процесса сорбции/десорбции и хроматографического анализа позволила улучшить состав тестовой смеси исключив из нее арены и расширив состав УВ в пределах  $C_8 - C_{20}$ . Для новой 13 компонентной смеси на с предконцентрированием на Tenax-TA или композите из SiC (M4)/БНК удастся детектировать 12 из 13 соединений; при концентрировании на композите на основе SiC (M40) и БНК отсутствуют пики n-алканов  $C_9 - C_{12}$ , а

для сорбента на основе вспененного графита *n*-алканы C17–C20 необратимо поглощаются монолитом.

На примере композита из SiC (M4) и БНК, сорбента из вспененного графита и Тенах-ТА была исследована кинетика сорбции УВ. Обнаружены логарифмические взаимозависимости исследованных параметров и показано, что насыщение поверхности монолита из вспененного графита достигается за 3–4 дня, сорбента на основе карбида кремния – за 2 дня, а Тенах-ТА – 1–2 дня.

Подводя итог проведенным экспериментам, в том числе полевым испытаниям, автор сделал вывод о том, что из изученных сорбентов наиболее перспективными для целей нефтепоисковой геохимии являются монолитные материалы на основе карбида кремния и вспененного графита. SiC-композит пригоден для идентификации средне- и тяжелолетучих УВ, а жгут из вспененного графита – легколетучих веществ.

В заключительной части работы автор оценил возможность использования монолита из карбида кремния для идентификации ЛОС в объектах пищевой и фармацевтической промышленности. Исходя из личных предпочтений автора, в работе были изучены хроматографические профили свежего банана, банановых конфет «Love is» и ароматизатора «Банан». Несколько неожиданно наибольшее число соединений было идентифицировано в конфетах «Love is» (21 соединение), из которых лишь три отмечены, как вносящие существенный вклад в ароматический профиль свежего банана, а 9 соединений как вкусо-ароматические добавки. Остальные 9 соединений отмечены как не имеющие запаха или не относящиеся к анализируемому объекту. Таким образом сорбент на основе SiC позволяет сконцентрировать ЛОС банановых продуктов и изучить их хроматографические профили, которые представляют значимую информацию для пищевой промышленности.

В целом прочтение диссертации позволяет сделать вывод, что полученные диссертантом результаты вносят существенный вклад в расширение возможностей

и повышения надежности результатов геологоразведки при оценке нефтегазоносности территорий, за счет использования новых типов сорбентов, синтезированных и исследованных автором. Эти сорбенты могут найти широкое применение для всех типов аналитических определений где требуется предварительное концентрирование анализируемых соединений. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных Диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ. Результаты работы представлены в 5 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях

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

1. В литературном обзоре отсутствует упоминание о сверхсшитых материалах, разработанных в России (ИНЭОС РАН, проф. В.А. Даванков), используемых для целей пробоподготовки.
2. На стр. 13 упомянут жидкий адсорбент Альбумин, но отсутствует какая-либо информации об этом необычном адсорбенте.
3. Стр. 33 Автор определяет монолитные материалы, как материалы, которые могут иметь как пористую, так и непористую структуру, сочетающую в себе доменные частицы малых размеров и макропоры. К сожалению, в хроматографии монолитными являются колонки, а не сорбенты. Отличительная черта этих колонок – отсутствие межгранульного объема.

Вместе с тем, 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. Таким образом, соискатель Маркова Екатерина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

и.о. главного научного сотрудника

лаборатории спектральных исследований

«Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт нефтехимического синтеза РАН»

Курганов Александр Александрович

подпись

14.02.2023 Дата подписания

Контактные данные:

тел.: 7(910)4644649, e-mail: kurganov@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119991, г.Москва, Ленинский проспект д. 29

ИНХС РАН, лаборатория спектральных исследований

8(495) 955-42-01; e-mail: director@ips.ac.ru

Подпись сотрудника ИНХС РАН

Курганова А.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН

Д.х.н. доцент

Ю. В. Костина

дата