

УТВЕРЖДАЮ

Профессор по научной работе
и инновациям ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный
университет»

М.Г. Барышев

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Киселевой Марии Сергеевны на тему «Синтез новых магнитных сорбционных материалов и подготовка проб с использованием микроволнового излучения для определения некоторых экотоксикантов различной природы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

За последнее десятилетие магнитные частицы все шире используются в области разделения и концентрирования аналитов различной природы. Эта тенденция подтверждается увеличением количества публикаций в высокорейтинговых журналах по химии. Такому развитию способствует то, что в процессе получения магнитных частиц существует возможность варьирования некоторых параметров, что в свою очередь позволяет управлять размерами, структурой и магнитными свойствами. Дополнительная стадия модификации поверхности магнитных частиц позволяет увеличить их функциональность, что повышает эффективность применения таких материалов для разделения и концентрирования аналитов. Диссертационная работа М.С. Киселевой посвящена актуальной проблеме – разработке способов получения новых магнитных сорбционных материалов, исследованию их свойств и применению их в комбинированных схемах определения следовых содержаний приоритетных загрязнителей. Вышесказанное определяет актуальность темы исследования, а также научную и практическую значимость представленного диссертационного исследования.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (главы 1, 2, 3), экспериментальной части (глава 4, 5, 6, 7), включающей выводы, списка цитируемой литературы из 199 наименований ссылок на отечественные и зарубежные работы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков и 27 таблиц.

Во *введении* приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, описаны положения, составляющие научную новизну и практическую значимость, выносимые на защиту. Кратко охарактеризована методология проведенного исследования, структура диссертации, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

В работе представлен критический *литературный обзор*, в котором рассмотрены подходы к получению магнитных наноразмерных материалов и путей их функционализации и охарактеризованы роль и место таких материалов для разделения и концентрирования аналитов из объектов окружающей среды. Подчеркнуты преимущества микроволнового излучения как инструмента для получения новых материалов и подготовки проб к анализу, и выделены особенности применения микроволновых систем. Выделены группы приоритетных загрязнителей, рассмотрены примеры использования магнитных частиц для их разделения.

Представленный в диссертационной работе литературный обзор, базирующийся на современных научных источниках за последние 15 лет, характеризуется критическим анализом. Он позволил Киселевой М.С. обосновать актуальность, выделить новизну полученных результатов, поставить и решить задачи исследований.

В *экспериментальной части* представлены данные об объектах исследования, используемых методах, описаны условия проведения концентрирования компонентов органической и неорганической природы магнитными сорбентами.

В *главе 5* рассмотрен микроволновой синтез новых магнитных материалов, показано влияние условий проведения синтеза на состав и структурные характеристики получаемых частиц. Проведен анализ способов получения магнитных материалов, показана зависимость между условиями синтеза и размером получаемых частиц.

Автором показана перспективность сочетания микроволнового излучения с жидкофазными методами получения магнитных наночастиц. Для используемого магнитного носителя (Fe_3O_4) приведены и описаны дифрактограммы и ИК-спектры, а также электронные микрофотографии магнитных наночастиц. Показано, что выбранные условия микроволнового синтеза обеспечивают однородность размеров частиц и их сферическую форму. Изучены способы модификации

поверхности магнетита. Констатируется факт формирования моно- и полифункциональных сорбционных мезопористых материалов со структурой «ядро-многослойная оболочка». Для полученных функционализированных частиц представлены размеры и данные элементного анализа. Показано, что модификация поверхности вдвое увеличивает заряд поверхности в оклонейтральной области.

В главе 6 рассмотрены сорбционные свойства полученных функционализированных мезопористых магнитных материалов по отношению к 4-нонилфенолу, 2,4-динитрофенолу, бисфенолу А. На примере 4-нонилфенола выбран элюирующий агент, обеспечивающий 98% десорбцию, а также pH раствора, позволяющий добиться количественного извлечения, и оценено влияние времени элюирования на степень извлечения аналита. Получены и проанализированы зависимости степени извлечения 4-нонилфенола и бисфенола А от соотношения объема раствора и массы сорбента, которые позволили обосновать оптимальную массу навески материала в 50 мг для проведения дальнейшей процедуры разделения. Показано, что присутствие макрокомпонентов вод не оказывает влияния на извлечение аналита до повышения уровня общей минерализации 2 г/л.

Отдельно изучены сорбционные свойства функционализированных магнитных материалов по отношению к Pb (II) и Cd (II). Выбраны условия (такие, как pH раствора, соотношение объема водной фазы и массы навески сорбента, солевой состав раствора, время проведения сорбции) концентрирования анализаторов.

В главе 7 рассмотрены возможности применения магнитных функционализированных материалов для разделения и концентрирования 4-нонилфенола, 2,4-динитрофенола, бисфенола А, а также Cd(II) и Pb(II) при анализе природных вод. Разработанные комбинированные схемы анализа характеризуются пределом обнаружения 2 мкг/л для 4-нонилфенола, 2,4-динитрофенола, и 0.5 мкг/л и 0.01 мкг/л для Pb(II) и Cd(II) соответственно. Предложены схемы анализа донных отложений, растительных материалов и тканей гидробионтов на содержание серы, ртути, мышьяка, кадмия, с использованием микроволновой подготовки проб к анализу.

В заключительном разделе автор обобщает результаты выполненных исследований, приводит основные выводы.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Основные результаты, полученные автором и имеющие научную новизну, соответствуют современному развитию аналитической химии и состоят в описании подхода к получению сорбционных материалов, обладающих магнитными свойствами, основанного на синтезе и модификации поверхности наноразмерного магнетита. Рассмотрены новые возможности микроволновой подготовки сложных по составу проб к анализу. Экспериментально подтверждена перспективность применения новых

конструкций сосудов для разложения проб.

Перечисленные положения позволяют положительно оценить новизну проведенных исследований и полученных результатов.

Практическая значимость работы

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке схем определения 4-нонилфенола, 2,4-динитрофенола, бисфенола А, а также Cd (II) и Pb (II) в водах с различной минерализацией после концентрирования сорбционными материалами на основе модифицированного наноразмерного магнетита. Несомненную ценность представляет показанные возможности к повышению эффективности и достоверности анализа сложных по составу объектов с применением современных способов микроволновой подготовки проб к анализу.

Соискателем оценены метрологические характеристики определения свинца, кадмия, ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией для различных условий подготовки проб к анализу.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций

Киселевой М.С проведен большой по объему спланированный и тщательно выполненный эксперимент. Объем проведенных теоретических и экспериментальных исследований в полной мере позволили соискателю обосновать выносимые на защиту положения. Использованное научное оборудование, реактивы и методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам.

Положения, выносимые на защиту, отвечают цели и задачам работы, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе следуют из экспериментальных результатов, обоснованы, логичны и представляются достоверными. Работа Киселевой М.С. имеет завершенный характер. Структура и объем диссертационной работы, выводы, опубликованные соискателем научные статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в 9 публикациях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, в том числе 7 работ в научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования WoS, Scopus. Представленные в диссертационной работе результаты широко обсуждались на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученный в диссертационной работе Киселевой М.С. аналитический и экспериментальный материал представляет значительный интерес для исследователей, выполняющих научные исследования в области аналитической химии, анализа объектов окружающей среды.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в исследовательских лабораториях, учебных вузах, занимающихся анализом объектов окружающей среды в (ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Московском государственном технологическом университете и др.). Результаты исследований представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений и найдут отражение в теоретических курсах и лабораторных практикумах при обучении бакалавров и магистрантов.

Характеризуя диссертацию Киселевой М.С. можно отметить, что это законченная научная работа, которая в полном объеме отвечает требованиям паспорта специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Вместе с тем, к работе имеются замечания, требующие пояснений, но принципиально не влияющие на общую положительную оценку:

1. Из содержания работы не в полной мере понятно, как была доказана мезопористая структура внешнего функционального слоя магнитных сорбентов.

2. Из текста работы неясно, какой вклад в сорбционную активность вносит исходный магнетит. Функционализация 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом различных матриц – известный прием, позволяющий получать эффективные сорбционные материалы, некоторые из которых представляют собой коммерчески доступные сорбенты. Хотелось бы узнать, какими преимуществами обладают предложенные автором сорбенты, а также необходимо уточнить, почему выбранный круг неорганических анализов ограничен Cd(II), Pb (II).

3. К сожалению, в работе отсутствует информация о селективности применяемых функционализированных материалов по отношению к другим ионам тяжелых металлов, а также к другим представителям фенолов.

4. Из содержания работы не в полной мере понятна необходимость получения мезопористой структуры функционального слоя, и какие преимущества при разделении эта характеристика дает.

Заключение

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей положительной оценке исследования. Диссертационная работа Киселевой Марии Сергеевны на тему «Синтез новых магнитных сорбционных материалов и подготовка проб с использованием микроволнового излучения для определения некоторых экотоксикантов различной природы» производит благоприятное впечатление, является законченной научно-квалификационной работой на

актуальную тему. Работа содержит большой экспериментальный материал. На основании выполненных автором исследований, решены задачи по разработке подхода к получению новых сорбционных материалов на основе магнетита и функционализации его кремнийорганическими полимерами, и показаны возможности применения данных материалов в анализе.

Диссертация представляет законченное самостоятельное научное исследование. По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов диссертационная работа Киселевой Марии Сергеевны на тему «Синтез новых магнитных сорбционных материалов и подготовка проб с использованием микроволнового излучения для определения некоторых экотоксикантов различной природы» соответствует требованиям п. 9 и п. 14 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Киселева Мария Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на совместном заседании кафедры аналитической химии и УНПК «Аналит» Кубанского государственного университета (протокол № 1 от 28.09.2018 г.).

Заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», профессор, доктор химических наук

З.А. Темердашев

Почтовый адрес:

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Кубанский государственный университет,
тел.: (861)295 95 71 E-mail: temza@kubsu.ru

