

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ГЕОХИ РАН,

д.х.н. Р. Х. Хамизов



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им.

В.И. Вернадского Российской академии наук

Диссертационная работа **«Структура и свойства модифицированных магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (далее – ГЕОХИ РАН).

В период подготовки диссертации **Пряжников Дмитрий Владимирович** являлся научным сотрудником лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН.

В 2000 г. Пряжников Д.В. окончил РХТУ им. Д.И. Менделеева по специальности Биотехнология с присвоением квалификации инженера.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана ГЕОХИ РАН 17.03.2022 г.

Пряжников Д.В. работает в ГЕОХИ РАН с 01.11.2008 г. по настоящее время в должности научного сотрудника лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов.

Научный руководитель – доктор химических наук Кубракова Ирина Витальевна, г.н.с., заведующая лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН.

(выписка из протокола межлабораторного семинара лаборатории концентрирования и лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов от 4 апреля 2022 года)

Присутствовали 29 человек: чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН), д.х.н. Апяри В.В. (МГУ), д.х.н. Хамизов Р.Х., д.х.н. Кубракова И.В., д.х.н. Марютина Т.А., д.х.н. Федотов П.С., д.г.-м.н. Горностаева Т.А., д.ф.-м.н. Дементьев В.А., к.х.н. Захарченко Е.А., к.х.н. Тютюнник О.А., к.х.н. Ермолин М.С., к.х.н. Савонина Е.Ю., к.х.н. Киселева М.С., к.х.н. Широкова В.И., к.х.н. Михайлова А.В., к.х.н. Куликова С.А., к.г.-м.н. Шилобреева С.Н., к.х.н. Шкинев В.М., к.х.н. Винокуров С.Е., к.х.н. Моходоева О.Б., к.г.-м.н. Базова М.М., к.х.н. Гребнева-Балюк О.Н., м.н.с. Родионова А.А., м.н.с. Припахайло А.В., Белова К.Ю., Лапшин С.Ю., Пряжников Д.В. Ефанова О.О., Дженлода Р.Х., (все – из ГЕОХИ РАН).

Председатель: чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

Слушали: доклад Пряжкова Д.В. по диссертационной работе на тему: **«Структура и свойства модифицированных магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Краткое содержание доклада:

Основной целью настоящей работы является разработка подходов к получению и характеристике ММНЧ с оболочками заданного состава и строения, установление их структуры и физико-химических свойств, выявление закономерностей сорбционных процессов полученных наноматериалов, предназначенных для решения аналитических, технологических и биомедицинских задач. Задачи работы были следующие:

- систематизировать данные о способах получения и структуре наиболее перспективных видов ММНЧ, о связи их структурных и физико-химических свойств;
- разработать способы получения (в том числе с использованием микроволнового (МВ) нагрева) ММНЧ заданного строения путем последовательного наращивания оболочек на магнитный наноразмерный носитель (магнетит);
- выяснить структуру и строение полученных ММНЧ, исследовать их физико-химические и сорбционные свойства;
- оценить возможности сорбционных материалов на основе ММНЧ для концентрирования компонентов различной химической природы из водных и органических сред;
- предложить материалы, потенциально применимые в аналитических, технологических и биомедицинских приложениях.

В докладе приведено решение поставленных задач. Систематизированы данные о способах получения, структуре, физико-химических и сорбционных свойствах наиболее перспективных видов материалов “ядро-оболочка” на основе наноразмерного магнетита. Выявлена ключевая роль структурных характеристик в получении поверхности с заданными сорбционными свойствами.

Разработаны и синтезированы магнитные материалы с модифицированной поверхностью в виде слоев, мицелл ПАВ в поверхностных упорядоченных мезопорах (“нанореакторов”). Физико-химические свойства сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ОК, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO₂@ЦТАБ охарактеризованы методами элементного анализа, электронной микроскопии, динамического рассеяния света, измерением заряда поверхности. На основе построения и анализа изотерм сорбции (в сочетании с данными измерения ξ -потенциала) предложен способ оценки степени заполнения поверхности наноматериала молекулами поверхностно-активных модификаторов при синтезе ММНЧ. Установлено, что плотность заполнения поверхности МНЧ молекулами ПАВ повышается в условиях микроволнового нагрева.

Методом послойного модифицирования поверхности получены материалы $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO₂@ЦТАБ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO₂@ЦТАБ@SiO₂ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO₂@ЦТАБ@SiO₂-

$(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$, перспективные для экоаналитических исследований. Детально изучены сорбционные свойства $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$ по отношению к 4-нонилфенолу. Найдены оптимальные условия количественного извлечения следовых содержаний 4-нонилфенола из водных растворов и поверхностных вод с различным солевым фоном и содержанием природных органических веществ (время сорбции, время десорбции, вид элюента, объем водного образца, масса сорбента, pH сорбции). Предложен и оптимизирован способ количественного определения 4-нонилфенола в водных объектах, предусматривающий концентрирование в статических условиях и последующий ВЭЖХ-анализ. Показано, что для анализа водного образца объемом 50-100 мл требуется 20-30 мг сорбента; проведение анализа занимает 35-40 мин, включая стадии сорбции (20 минут), десорбции (4 минуты) и ВЭЖХ-определения (6-8 минут). Предел обнаружения 4-нонилфенола составил 2 мкг/л. Коэффициент распределения составил в зависимости от отношения V:m $(1-7) \cdot 10^5$ мл/г.

Путем модифицирования наноразмерного магнетита тетраэтоксисиланом синтезирован высокодисперсный материал $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, испытанный для сорбционного извлечения асфальтенов из органических сред. Получены данные о размерах частиц материала, удельной поверхности, элементном составе. На примере соединений, моделирующих основные функциональные группы асфальтенов, а также природных асфальтенов, выделенных из нефтяного сырья, и их агрегатов, оценена сорбционная способность по отношению к ним $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Установлено, что при степени извлечения асфальтенов из толуольного раствора максимальна при 45 °С и достигает 66 % при времени сорбции 10-15 мин в статических условиях. Рассчитанная из изотерм сорбции максимальная сорбционная емкость составила 6 мг/г для молекулярных форм и возросла для агрегатов асфальтенов до 100 мг/г при комнатной температуре и до 500 мг/г при 45 0С. Предложен различный механизм сорбции молекулярных и агрегированных форм асфальтенов. Сорбент может быть перспективен для анализа и выделения асфальтенов в технологиях облагораживания тяжелого нефтяного сырья.

Предложены и реализованы способы получения магнитных материалов, перспективных для биомедицины в качестве систем целевой доставки лекарств. Получены и исследованы наноразмерные магнитные носители для иммобилизации ДОКС. Изучены процессы иммобилизации и выделения ДОКС при разных временах контакта фаз, концентрации сорбата и pH среды. Показана возможность контролируемого высвобождения сорбата с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$ в зависимости от кислотности среды.

После доклада Пряжникова Д. В. были заданы следующие вопросы:

чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П.

Средний размер частиц магнетита у Вас 11 нм. Насколько это воспроизводимое значение от синтеза к синтезу?

Как Вы вводили частицы в неводный раствор?

Ранее была защищена диссертация Киселевой М.С. в 2018 году “Синтез новых магнитных сорбционных материалов и подготовка проб с использованием микроволнового излучения для определения некоторых экотоксикантов различной природы”. Разделите границу между вашими работами.

к.х.н. Винокуров С.Е.

Вы помещаете в Вашу установку Discover пробирку с раствором веществ. Как Вы выбирали условия СВЧ-обработки: по предельной мощности СВЧ-излучения или по предельной температуре?

Как Вы выбирали температуру СВЧ-обработки?

Существует ли разница в способности поглощать СВЧ-излучение между ионами Fe(II) и Fe(III)?

к.х.н. М. С. Ермолин.

Насколько я понимаю, Вы используете сорбент в виде порошка и добавляете в жидкую фазу. Какой размер имеют частицы сорбента после сушки при диспергировании в жидкой фазе? Насколько размер частиц был стабилен? Использовался ли ультразвук при диспергировании?

д.г-м.н. Горностаева Т.А.

Вами приведены электронные фотографии, но не приведены энергодисперсионные спектры. Если высушенную суспензию смотрели на электронном микроскопе, то там можно обнаружить все, что угодно, помимо исследуемых материалов. Нужно привести доказательства, что на фотографии именно исследуемый материал.

При обсуждении работы выступили:

д.х.н. Апяри В.В. (МГУ) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что метод магнитного сорбционного концентрирования является современным и активно изучаемым методом разделения и концентрирования. Подчеркнул, что выполненная работа характеризуется широтой, поскольку в ней предложено много сорбентов, различных по структуре поверхностного слоя и характеристикам, показана связь характеристик со структурой, и на примерах конкретных аналитических задач продемонстрировано, как можно использовать такие материалы. В.В.Апяри сделал замечания о необходимости пояснить, как в работе доказывались структура и присутствие на поверхности функциональных групп в случае магнитных сорбентов с мезопористой оболочкой; а также о нетипичности некоторых полученных сорбционных зависимостей. Отметил, что закономерности, которые были установлены в работе, могут быть эффективно проанализированы учеными в других областях и адаптированы к своим задачам. Высказал мнение, что диссертационная работа отвечает всем требованиям, представляет собой завершённое исследование и может быть представлена для защиты по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

д.х.н. Шкинев В.М. (ГЕОХИ РАН) (рецензент, рецензия прилагается) – указал на замечания в диссертационной работе, касающиеся неясности влияния поверхностных оболочек на магнитные свойства и степень агрегации частиц. Отметил, что в целом, по актуальности, новизне и практической значимости работа

Пряжникова Д.В. полностью отвечает паспорту специальности Аналитическая химия и требованиям ВАК в соответствии с критериями, предъявляемым к кандидатской диссертации.

чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН) – отметил, что диссертационная работа соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.г.-м.н. Горностаева Т.А. (ГЕОХИ РАН) – поддержала предложение о допуске работы Пряжникова Д.В. к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее **заключение**: диссертационная работа Пряжникова Д.В. «Структура и свойства модифицированных магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования» может быть представлена к защите в диссертационном совете 24.1.195.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Постановили:

1. Диссертационная работа Пряжникова Д.В. «Структура и свойства модифицированных магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней» (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., ред. от 11.09.2021.. Работа вносит вклад в решение задачи направленного получения, характеристики и применения магнитных сорбционных наноматериалов для аналитических, технологических и биомедицинских приложений, и имеет важное значение для аналитической химии.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2 – Аналитическая химия, а именно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; 8. Методы маскирования, разделения и концентрирования; 11. Анализ нефтехимической продукции; 12. Анализ объектов окружающей среды.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что наноразмерные материалы с магнитными свойствами в последнее десятилетие находят все более широкое применение в химии, технологии и биомедицине. В основе их многочисленных применений лежит сочетание сорбционных свойств

частиц и возможности их перемещения под действием постоянного магнитного поля. Одним из способов их синтеза является направленное модифицирование поверхности наночастиц оксидов железа, обладающих магнитными свойствами. При этом магнитные характеристики определяются параметрами ядра, сорбционные (емкость, селективность, кинетические характеристики) регулируются в широких пределах числом, составом и структурой оболочек за счет варьирования условий модифицирования. Таким образом, ключевыми моментами в исследовании магнитных наночастиц являются выявление связи строения поверхности наночастиц на наноуровне и ее свойств, а также типа взаимодействия поверхности с аналитом; выяснение факторов, влияющих на сорбционно-десорбционное равновесие; изучение селективности взаимодействия.

Решение этой задачи возможно лишь на основе систематизации данных о наиболее перспективных видах магнитных наночастиц, методах исследования их состава, структуры и свойств, и выявления закономерностей между поверхностным строением наночастиц и их свойствами.

Сорбционные свойства наноразмерных магнитных материалов на основе модифицированных магнитных наночастиц играют основную роль при решении целого ряда актуальных задач: экоаналитических (концентрирование микрокомпонентов при инструментальном определении аналитов в водах), биомедицинских (пробоподготовка в анализе биообъектов, целевая доставка лекарств, биоимиджинг), технологических (очистка вод и почв от загрязнителей органической природы). Именно поэтому направленное получение магнитных наночастиц с заданной воспроизводимой поверхностной структурой, обеспечивающей необходимые сорбционные характеристики является важнейшей практической задачей.

Научная новизна заключается в следующем:

- систематизированы данные о физико-химических и сорбционных свойствах материалов типа "ядро-оболочка", путях синтеза таких объектов с использованием МВ-излучения, особенностях, преимуществах и закономерностях формирования упорядоченных слоев веществ-модификаторов на поверхности магнитных частиц. Получены и охарактеризованы наночастицы, в качестве модифицирующих агентов в которых использованы ПАВ, кремнийорганические соединения, наноразмерные частицы благородных металлов, биологически активные вещества;
- детально изучены строение, состав, физико-химические и сорбционные свойства структур, сформированных вокруг НЧ при поверхностной модификации последних (организованные молекулярные слои, слои с упорядоченными мезополрами);
- выполнена количественная оценка плотности заполнения модифицирующего (сорбционного) слоя на поверхности наноразмерного магнетита в условиях обычного и МВ-нагрева для сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$. Показано самопроизвольное послойное формирование упорядоченных поверхностных структур из молекул соответствующих ПАВ.

Оптимизированы условия получения сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}@\text{Au}_{\text{колл}}$;

- на примере сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ определены аналитические характеристики и оценена эффективность использования магнитных сорбционных материалов в экоаналитическом контроле загрязненности водных объектов.

Практическая значимость работы. Проведены синтез и исследование сорбционных возможностей новых магнитных сорбционных материалов; разработан способ хроматографического определения фенолов (на примере 4-нонилфенола) в природных водах различного состава с предварительным сорбционным концентрированием аналитов на сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$. Предложен расчетный подход для оценки плотности заполнения упорядоченных оболочек, формирующихся при послойном модифицировании ПАВ поверхности МНЧ. Проведено модифицирование поверхности наномагнетита молекулами ПАВ (на примере ЦТАБ и ОК) в условиях МВ-нагрева, на основании полученных результатов сделаны выводы о формировании наиболее плотного упорядоченного слоя. Разработаны способы получения многофункциональных материалов с магнитными свойствами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}@\text{Au}_{\text{колл}}$, которые могут найти применение в биомедицинских исследованиях для целевой доставки лекарств и технологиях молекулярного и биоимиджинга; получены и исследованы сорбционные материалы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, пригодные для использования в органических средах.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждались на I и III Съездах аналитиков России (Москва, 2013; Москва, 2017), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2016” (Углич, 2016), IV Всероссийском симпозиуме “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (Краснодар, 2014), XI Всероссийской научной конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2021” (Новосибирск, 2021)

Личный вклад автора. Автор диссертации принимал непосредственное участие в планировании исследований, проведении экспериментальных работ, обработке и обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций. Результаты, представленные в работе, получены лично автором либо при его участии.

Вклад соавторов печатных работ. В постановке задач исследования и обсуждении полученных результатов принимали участие д.х.н. Кубракова И.В., д.х.н. Марютина Т.А. и к.х.н. Гребнева-Балюк О.А. Исследование свойств наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}@\text{МПК}$ проведены совместно с к.х.н. Кощевой И.Я. и Мартыновым Л.Ю. Сорбционно-аналитическое определение фенолов и ионов ТМ с использованием магнитных наносорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ЦТАБ}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ проведено

совместно с к.х.н. Киселевой М.С. Анализ образцов методом ИСП-ОЭС проведен Тютюнник О.А. Выделение асфальтенов из нефтяного сырья и характеристика их комплексом физико-химических методов проведено Панюковой Д.И. В синтезе и исследованиях магнитных наночастиц для биомедицинских приложений принимала участие студентка МИТХТ Ефанова О.О.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 статей, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 8 тезисов докладов.

2. Внести изменения в доклад и текст диссертации с учетом замечаний и комментариев, сделанных участниками комиссии.

3. Рекомендовать диссертационную работу Пряжников Д.В. **«Структура и свойства модифицированных магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования»** на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия к защите в диссертационном совете 24.1.195.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

Апери Владимира Владимировича, д.х.н., г.н.с., Кафедра аналитической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Гражулене Светлану Степановну, д.х.н., г.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

Председатель семинара,
чл.-корр. РАН, д.хим.н.

Колотов В.П.

Секретарь семинара, к.х.н.

Захарченко Е.А.

ОТЗЫВ

рецензента на диссертационную работу Пряжникова Дмитрия Владимировича «Структура и свойства модифицированных магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования в анализе веществ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

Магнитное сорбционное концентрирование является одним из современных и перспективных направлений в аналитической химии. Большую роль для магнитных сорбентов играет баланс магнитных свойств, обеспечивающих полноту и высокую скорость отделения фазы сорбента под действием поля постоянного магнита, и сорбционных характеристик, определяемых функциональностью поверхности сорбента и определяющих эффективность и селективность концентрирования аналитов. Поэтому одним из ключевых моментов в исследовании магнитных наночастиц (МНЧ) являются выявление связи строения и свойств МНЧ, особенностей взаимодействия с аналитом, выяснение факторов, влияющих на сорбционно-десорбционное равновесие, и изучение селективности взаимодействия.

В связи с этим диссертационная работа Д.В. Пряжникова, посвященная разработке подходов к получению и характеристике модифицированных МНЧ с оболочками заданного состава и строения, установлению их структуры и физико-химических свойств, выявлению закономерностей сорбционных процессов и разработке стратегий решения с их помощью аналитических, технологических и биомедицинских задач, несомненно, является **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что получены и охарактеризованы новые МНЧ, модифицированные поверхностно-активными веществами (ПАВ), диоксидом кремния, наноразмерными частицами золота, биологически активными веществами; получены научные данные о составе, строении и сорбционных свойствах поверхности этих МНЧ, выбраны пути получения МНЧ с заданными сорбционными и магнитными свойствами; проведена оценка эффективности использования магнитных сорбционных материалов на основе модифицированных МНЧ в аналитической химии.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что разработаны способы сорбционного концентрирования с помощью сорбентов на основе модифицированных МНЧ различного типа и из разных сред и предложены варианты сочетания концентрирования на этих сорбентах с определением методом ВЭЖХ.

Работа состоит из введения, 6 глав, включая обзор литературы, экспериментальную часть и 2 главы, где излагаются и обсуждаются основные полученные в работе результаты, а также выводов и списка литературы.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования. Обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. В обзоре литературы даны сведения об основных видах модифицированных магнитных наноматериалов и способах их получения, методах экспериментального изучения состава, структуры и свойств модифицированных МНЧ, а также примерах их практического использования. Обзор литературы достаточно полно освещает текущее состояние дел в вопросах, решению которых посвящена диссертация. Он содержит информативные таблицы и наглядные рисунки, что способствует восприятию информации и хорошо ее структурирует.

Экспериментальная часть диссертационной работы подробно освещает использованные в исследовании реагенты, аппаратуру и методики экспериментов, что дает возможность детально воспроизвести полученные результаты.

В разделах, посвященных обсуждению результатов, приведены интересные с научной и практической точек зрения данные. Их интерпретация и обсуждение выполнены достаточно полно, что свидетельствует о высокой квалификации диссертанта.

Особо хотелось бы отметить широкий охват диссертационной работы в плане изученных типов МНЧ, преимущественно со структурой типа «ядро – оболочка», а также исследование МНЧ, модифицированных такими интересными и перспективными наноструктурами, как наночастицы золота, мезопористый силикагель, упорядоченные слои ПАВ, липидные бислои. Основной упор в работе сделан на выявление закономерностей между структурой поверхности модифицированных МНЧ и их сорбционными свойствами, что стратегически верно, поскольку полученные научные данные могут быть эффективно применены в различных областях аналитической химии, и не только, а также при решении разных практических задач химического анализа. Достоинством работы является также глубокий и критический анализ соответствующей литературы, на основании которого делаются оправданные выводы о необходимости экспериментального уточнения/обоснования отдельных данных, на что, в частности, были направлены усилия автора. Интересным с практической точки зрения является разработанный автором полифункциональный сорбент с мезопористой оболочкой из диоксида кремния и мицелл ПАВ с тиольными функциональными группами для извлечения фенолов и ионов тяжелых металлов.

Результаты исследований Д.В. Пряжникова прошли широкую апробацию. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, включая 11 статей в журналах, входящих в

перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science и Scopus, и 8 тезисов докладов.

Достоверность результатов исследований и рекомендаций, приведенных в диссертации, подтверждается анализом литературных источников по теме работы, применением современных инструментальных методов исследования и соответствием между результатами, полученными разными методами. Выводы и научные положения, сформулированные в диссертации, **обоснованы**.

По диссертации возникают следующие **вопросы/замечания**:

1. Одним из интересных полифункциональных сорбентов, предложенных в данной работе, является сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CTAB}@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$. Данный сорбент имеет сложный предполагаемый состав и строение. Как доказывали предполагаемый состав, структуру, а также наличие функциональных групп для данного сорбента?
2. На рис. 43 диссертации показана кинетика десорбции доксорубина с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-SH}@Au_{\text{колл}}$, откуда видно, что с ростом времени степень десорбции уменьшается. С чем связано такое необычное поведение системы? Как правило, бывает наоборот – степень десорбции во времени увеличивается.
3. В табл. 17 диссертации приведены степени извлечения асфальтенов из толуола на ММНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ для разного времени сорбции. Видно, что с течением времени степень сорбции уменьшается (в одном случае – даже в 2 раза). С чем это связано?
4. В табл. 13а приведены результаты проверки правильности сорбционно-хроматографического определения 4-нонилфенола методом введено-найденно. При этом в заголовке таблицы употреблено не совсем удачное сочетание терминов «проверка правильности сорбционно-аналитического концентрирования» – концентрирование само по себе не может характеризоваться правильностью, это прерогатива метода анализа. Также не вполне корректно считать отношение найденного и введенного содержания определяемого вещества степенью сорбции, ведь процедура анализа включает также и стадию десорбции, которая может быть неколичественной. Правильный термин в данном случае – «степень извлечения» или «степень выделения».
5. В списке литературы дублируются некоторые ссылки. Его нужно вычитать и устранить дублирования.

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания не снижают положительной оценки диссертации. Работа Д.В. Пряжникова выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Д.В.Пряжникова на тему «Структура и свойства модифицированных магнитных наноматериалов для сорбционного концентрирования в анализе веществ» отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития метода магнитного сорбционного концентрирования, диссертация представляет собой законченное исследование и может быть представлена к защите по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Рецензент:

доктор химических наук, главный научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (специальность 02.00.02 (1.4.2) – Аналитическая химия)

Апяри Владимир Владимирович



28.03.2022

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии

Телефон: +7 (495) 939-46-08, e-mail: apyari@mail.ru



РЕЦЕНЗИЯ

на диссертацию и автореферат Пряжникова Дмитрия Владимировича «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВ»

на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.2 – аналитическая химия

Диссертационная работа Д. В. Пряжникова посвящена развитию методов получения и исследования свойств модифицированных магнитных наноматериалов (ММН), в основном магнетита) для сорбционного концентрирования органических веществ и ионов металлов из водных и органических сред.

Следует отметить, что существуют много опубликованных исследования о синтезе и вариантов практического применения модифицированного магнетита. Однако, несмотря на это, практически нет работ, которые бы выявляли закономерности между структурой поверхности наночастиц и их сорбционными свойствами.

Цель работы состояла в изучение закономерностей влияния оболочки ММН заданного состава и строения, установлении их структуры и физико-химических свойств, и выявления сорбционных свойств для решения аналитических, технологических и биомедицинских задач.

Научная новизна работы заключается в систематизации данные о физико-химических и сорбционных свойствах материалов типа “ядро-оболочка”, путях синтеза таких объектов с использованием МВ-излучения, особенностях, преимуществах и закономерностях формирования упорядоченных слоев веществ-модификаторов на поверхности магнитных частиц.

Получены и охарактеризованы различные ММН с использованием поверхностно-активные веществ (**ПАВ**), полимеров, кремнийорганических соединений, наноразмерных частиц благородных металлов, биологически активные вещества.

Детально изучены строение, состав, физико-химические и сорбционные свойства структур, сформированных вокруг НЧ при поверхностной модификации последних (организованные молекулярные слои, упорядоченные мезопористые слои, наноразмерные везикулы);

Показано самопроизвольное послойное формирование упорядоченных поверхностных структур из молекул соответствующих ПАВ.

Определены аналитические характеристики и оценена эффективность использования магнитных сорбционных материалов в экоаналитическом контроле загрязненности водных объектов;

Практическая значимость работы заключается в исследовании сорбционные свойств новых сорбционных материалов на основе ММН для извлечения различных органических соединений (фенолов, асфальтенов и других) и ионов металлов при анализе природных вод и органических сред.

Автор выносит на защиту результаты обобщения и анализа опубликованных данных о физико-химических и сорбционных свойствах магнитных наноматериалов типа “ядро-оболочка”, путях их синтеза с использованием МВ-излучения и закономерностях формирования модифицирующих оболочек. Результаты модифицирования поверхности наномagnetита молекулами ПАВ (на примере ЦТАБ и ОК), проведенного в условиях МВ-нагрева, и выводы о формировании наиболее плотного упорядоченного слоя. Данные о влиянии характеристик модифицирующего слоя на сорбционную способность (на примере $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@ЦТАБ$) и седиментационную устойчивость НЧ, а также на химическую устойчивость слоя (на примере $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$). Результаты исследования извлечения модельных и природных соединений из органических сред с применением ММН состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}$.

Физико-химические и сорбционных свойств ММН изучены с использованием большого числа современных методов. В частности, ММН изучены методами СЭМ и лазерной дифракции и для определения их состава применен метод ИСП.

Следует заметить, что автором выполнена громадная экспериментальная работа, как по синтезу и изучению свойств, так и практическому применению ММН.

Результаты работы отражены в многочисленных статьях в ведущих международных и отечественных журналах, представлены на конференциях высокого уровня.

Автореферат отражает полностью содержание диссертации.

Однако, можно высказать некоторые рекомендации по содержанию работы, особенно автореферата, которые не являются критичными для представленной работы.

1. Хотелось бы получить анализ влияния состава и структуры разнообразных оболочек на магнитные свойства ММН, как по данным автора, так и по литературным работам. Насколько оболочки снижают или улучшают магнитные свойства частиц.

2. Также было бы интересно узнать мнение автора о влиянии оболочек на свойства частиц образовывать агрегаты. Улучшают ли оболочки агрегацию наночастиц или они становятся более стабильными во времени в различных средах.
3. Автореферат написан, как описание работы в области нанотехнологии, а не аналитической химии. Хотелось бы увидеть в автореферате результаты анализа различных образцов и статистические данные обработки результатов анализа образцов и сравнения их с известными методами.

В целом по актуальности, новизне, практической значимости, объему экспериментального материала работа **Пряжников Дмитрий Владимирович** полностью отвечает паспорту специальности 1.4.2 (02.00.02 – по старой номенклатуре) – аналитическая химия и требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения учёных степеней" ("Положения о присуждении ученых степеней"), принятого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 в ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 - Аналитическая химия, химические науки.

Ведущий научный сотрудник,
доктор химических наук

Валерий Михайлович Шкинев

специальность 1.4.2 (02.00.02 – по старой номенклатуре) – аналитическая химия

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук,
лаборатория концентрирования
119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19,

<http://www.geokhi.ru>

Тел. +7-499-137-70-41, E-mail: vshkinev@mail.ru

28.02.2022

Подпись руки
удостоверяю

Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН