

УТВЕРЖДАЮ:



Зам. Директора ГЕОХИ РАН

Колотов В.П.

20 18 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Диссертация **«Анализ объектов окружающей среды с использованием микроволновой подготовки и магнитных сорбционных материалов»** 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 (ГЕОХИ РАН).

В период подготовки диссертации **Киселева Мария Сергеевна** являлась аспирантом лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

В 2007 г. М.С. Киселева окончила с отличием Московский университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова «МИТХТ» по направлению подготовки «Химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Киселева М.С. пришла на работу в ГЕОХИ РАН в 2011 г., выполняла курсовые и дипломные работы. С 2013 г. и по настоящее время соискатель Киселева Мария Сергеевна является младшим научным сотрудником лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель:

доктор химических наук Кубракова Ирина Витальевна является главным научным сотрудником, зав. лабораторией геохимии и аналитической химии

благородных металлов 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).

(Выписка из протокола расширенного семинара лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов от 13 июня 2016 г.)

Присутствовали 20 человек: академик РАН Мясоедов Б.Ф., член-корр., д.х.н. Колотов В.П., проф. д.х.н. Дмитриенко С.Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова), д.х.н. Марютина Т.А., д.х.н. Кубракова И.В., к.г.-м.н. Шиловреева С.Н., к.х.н. Широкова В.И., к.х.н. Кощеева И.Я., к.х.н. Тютюнник О.А., к.х.н. Гребнева О.Н., к.х.н. Захарченко Е.А., н.с. Данилова В.Н., с.н.с. Иванов А.А., н.с. Пряхников Д.В., м.н.с. Громяк И.Н. и другие сотрудники ГЕОХИ РАН.

Председатель: член-корр., д.х.н. Колотов В.П.

Слушали: доклад Киселевой М.С. по диссертационной работе на тему: «Анализ объектов окружающей среды с использованием микроволновой подготовки и магнитных сорбционных материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Краткое содержание доклада:

В диссертации поставлены следующие цели и задачи: развитие микроволновых методов пробоподготовки, способов получения новых магнитных сорбционных материалов, исследование их свойств и применение полученных результатов в разработке комбинированных схем определения следовых содержаний приоритетных загрязнителей различной химической природы при комплексном аналитическом исследовании экосистем. Конкретные задачи исследования были следующими:

- разработать подход к получению новых сорбционных материалов путем синтеза наноразмерного носителя на основе магнетита и формирования на его поверхности упорядоченных структур с помощью ковалентной и нековалентной иммобилизации различных кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения микроволнового (МВ) диапазона;

- разработать способ получения полифункционального материала со структурой «ядро–многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (ароматические соединения);

- исследовать физико-химические и сорбционные свойства полученных материалов;

- разработать методики атомно-спектрального и хроматографического определения приоритетных загрязнителей в водных образцах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита;
- разработать способы пробоподготовки объектов с различной матрицей (донных отложений, почв, биологических и растительных материалов) к последующему инструментальному определению широкого круга элементов и показать новые возможности МВ систем;
- на основе полученных данных разработать и апробировать методики определения некоторых экотоксикантов различной природы.

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Разработан подход получения новых сорбционных материалов путем синтеза наноразмерного носителя на основе магнетита с использованием МВ излучения. Исследованы способы модифицирования его поверхности различными способами в условиях МВ нагрева. Изучено влияние способа закрепления слоев реагентов – нековалентного или ковалентного - на сорбционные свойства полученных магнитных материалов, а также исследованы их строение и физико-химические свойства. Выявлено, что в условиях МВ нагрева удастся обеспечить однородность размеров частиц ($10n \pm m$ нм) и их сферическую форму, упростить условия получения и сократить до нескольких минут время синтеза наноразмерного магнетита. Получены материалы со структурой «ядро-оболочка» при модифицировании поверхности наноразмерного магнетита жирными кислотами и цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ), исследованы седиментационные свойства сорбентов, оценена прочность удерживания модифицирующего слоя носителем и устойчивость материала в различных средах. Экспериментально изучено образование органической оболочки на магнитном «ядре» и получена информация о структуре поверхностного слоя сорбентов, подтвержденная расчетом степени заполнения поверхности молекулами вещества-модификатора. Доказано образование на поверхности моно- и бислойных упорядоченных структур. Установлено, что степень упорядоченности поверхностных слоев, сформированных в условиях МВ нагрева, выше по сравнению с обычными условиями (расчетным путем получено значение $\theta = 1.4-1.6$, литературные данные для аналогичных систем дают $\theta = 0.7 - 1.3$, где θ – количество монослоев молекул ПАВ на поверхности сорбента).

Разработаны условия создания магнитных моно- и полифункциональных сорбционных материалов со структурой «ядро-мезопористая оболочка». Показано, что сорбенты такой структуры сохраняют магнитные свойства носителя, устойчивы в водных средах различного состава и перспективны для одновременного или последовательного концентрирования и количественного элюирования токсичных элементов (Pb, Cd), а также некоторых органических производных ароматического ряда. Установлено, что предварительное поверхностное модифицирование магнетита силанами вдвое увеличивает

количество нековалентно закрепленного поверхностно-активного модификатора (ЦТАБ). Исследованы сорбционные свойства синтезированных материалов по отношению к приоритетным загрязнителям различной химической природы. Показано, что коэффициент распределения (K_d) производных фенолов для таких материалов составляет $(0.5 \div 5) \cdot 10^5$ мл/г ($V/m=5000$). Оптимизированы условия инструментального определения выбранных аналитов в водных образцах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита.

Предложены схемы анализа компонентов экосистем на содержание приоритетных загрязнителей с использованием микроволновой подготовки. Разработаны высокопроизводительные методики определения элементов, в том числе серы, ртути, мышьяка, кадмия, свинца и других тяжелых металлов (ТМ) в породах, донных отложениях, водных организмах и объектах растительного происхождения. Методики включают различные варианты МВ пробоподготовки и определение элементов методами ЭТААС и АЭС-ИСП в диапазоне содержаний 0,00п - п мкг/г, в том числе определение ртути методом холодного пара. Приведенные результаты показывают, что использованные современные аналитические возможности МВ подготовки обеспечивают экспрессное кислотное разложение проб, правильность и воспроизводимость определения широкого круга микроэлементов в образцах сложного состава и являются перспективной основой при решении задач экологического мониторинга.

После доклада Киселевой М.С. были заданы следующие вопросы:

Мясоедов Б.Ф.

1. Сформулируйте цель Вашей работы. В чем она непосредственно состояла?
2. В чем состоит преимущество МВ излучения в синтезе магнитных сорбционных материалов? Чем Ваш способ получения сорбционных материалов лучше или хуже по сравнению со способами, описанными в литературе? При какой температуре получали магнетит?

Иванов А.А.

Сколько раз можно использовать Ваши синтезированные сорбционные материалы с магнитными свойствами?

Широкова В.И.

Почему для определения серы взяли стандартные образцы состава (СОС) с ориентировочными (условными) значениями?

Шиобреева С.Н.

1. Почему использовали МВ излучение для синтеза магнитных сорбентов?
2. На чем основан принцип выбора реальных природных вод?

3. С чем связано появление экстремума на графике зависимости влияния pH на степень извлечения 2,4-динитрофенола?

Кощеева И.Я.

Известны ли из литературы магнитные сорбенты, которые можно использовать для извлечения как органических, так и неорганических компонентов? Если существуют такие материалы, то чем они отличаются от Ваших сорбционных материалов с магнитными свойствами?

Колотов В.П.

1. Зачем высушивали синтезированные материалы? После высушивания сорбента, не теряются ли его свойства и не нарушается ли структура?

2. Для чего проводили концентрирование экотоксикантов различной химической природы? Какие методы определения фенолов используются сегодня?

3. В чем новизна использования новых технических решений для МВ пробоподготовки сложных объектов различной природы? В чем смысл использования системы «двойного» контроля в МВ системах?

При обсуждении работы выступили:

проф., д.х.н. Дмитриенко С.Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова) (рецензент, рецензия прилагается)

Рецензент отметил, что диссертация М.С. Киселевой посвящена новым вариантам использования микроволнового излучения (МВИ) в химическом анализе для синтеза магнитных сорбционных материалов и МВ подготовки сложных экологических объектов (донные отложения, почвы, биологические ткани, растительные материалы). Ее новизна и актуальность, а также значимость для аналитической практики не вызывают сомнения, так как она направлена на дальнейшее развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов МВ подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов.

В рамках работы выполнен значительный объем разноплановых исследований. В условиях МВ нагрева разработаны способы и синтезированы магнетит и магнитные сорбенты на его основе, модифицированные различными органическими соединениями. Важным результатом диссертационной работы, обуславливающим ее принципиальную новизну, является новый подход к синтезу полифункционального магнитного сорбента со структурой «ядро – многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (ароматические соединения). Детально исследованы структурные и магнитные свойства этих материалов; всесторонне исследованы их сорбционные свойства по отношению к фенолам и тяжелым металлам, в качестве которых выбраны кадмий и свинец. Разработаны методики одновременного

концентрирования фенолов и тяжелых металлов, их последовательного элюирования и ВЭЖХ и ЭТААС определения из природных вод различной минерализации на уровне ПДК.

К работе имеется ряд замечаний, изложенных в отзыве.

Оценивая представленный материал в целом, рецензент констатирует, что работа бы только выиграла, если бы автор остановилась только на магнитных сорбционных материалах, которым посвящена большая часть автореферата и по которым опубликовано 5 из 9 статей. Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают ценности работы, которая может быть представлена к защите на диссертационном совете Д.002.109.01.

д.х.н. Марютина Т.А. (рецензент, рецензия прилагается)

Рецензент отметил, что автором работы выполнен комплекс систематических исследований, который позволил разработать способы пробоподготовки различных объектов (донных отложений, почв, биологических и растительных материалов) к последующему инструментальному определению широкого круга элементов; разработать подход к получению новых сорбционных материалов путем синтеза наноразмерного носителя на основе магнетита и формирования на его поверхности упорядоченных структур с помощью ковалентной и нековалентной иммобилизации различных кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения МВ диапазона; разработать способ получения полифункционального материала со структурой «ядро – многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (ароматические соединения). Полученные автором результаты исследований подтверждают научную новизну выполненной работы, а часть исследований носит пионерский характер.

К работе имеется ряд замечаний, изложенных в отзыве.

Оценивая представленный материал в целом, рецензент констатирует, что указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и не влияют на общую положительную оценку представленной работы.

По своей актуальности, уровню поставленных и решенных задач, объёму и качеству экспериментальных данных, новизне и значимости полученных научных результатов работа Киселевой М.С. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. После незначительной доработки диссертация может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Академик РАН Мясоедов Б.Ф. – отметил, что работа бесспорно интересна, она полностью отвечает тематике диссертационного совета. Рекомендовал изменить название диссертации с упором на синтез магнитных сорбционных материалов. После учета замечаний диссертацию можно представлять к защите на ученом совете.

Член-корр., д.х.н. Колотов В.П. – высказал мнение, что работа является актуальной и интересной. В ней показаны новые возможности использования МВ излучения для пробоподготовки и синтеза магнитных сорбционных материалов. Рекомендует данную работу к защите с учетом доработки на основании состоявшегося обсуждения.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Заключение: диссертационная работа Киселевой М.С. «Анализ объектов окружающей среды с использованием микроволновой подготовки и магнитных сорбционных материалов» может быть представлена к защите на диссертационном совете Д.002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

Постановили:

1. Диссертационная работа Киселевой М.С. «Анализ объектов окружающей среды с использованием микроволновой подготовки и магнитных сорбционных материалов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. В данной работе содержится решение такой научной проблемы, как развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов микроволновой подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов, имеющей важное значение для аналитической химии. Содержание работы соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Актуальность темы: расширение круга экологических задач и повышение требований к уровню их решения требует значительного роста объема и качества необходимой аналитической информации. Это становится возможным только при условии повышения эффективности используемых аналитических схем: увеличения числа определяемых компонентов и исследуемых объектов, улучшения метрологических характеристик и повышения надежности получаемых результатов; упрощения и ускорения анализа.

Значительную роль в создании новых схем анализа играет подготовка проб к определению. Эта стадия обеспечивает получение определяемого компонента в форме, удобной для регистрации аналитического сигнала и включает в себя как переводение проб в раствор, так и концентрирование микрокомпонентов.

Наиболее современным и технологичным способом пробоподготовки является применение микроволнового (МВ) излучения, влияющее на протекание различных физико-химических процессов и используемое как для разложения образцов (МВ пробоподготовка), так и для получения новых материалов, в частности, сорбционных. Среди эффективных сорбентов для целей экологического мониторинга привлекают особое внимание высокодисперсные (наноразмерные)

магнитные материалы - простые в применении, нетоксичные, дешевые, пригодные для извлечения компонентов органической и неорганической природы, упрощающие анализ и обеспечивающие определение следовых количеств экотоксикантов в водных средах различными методами. Развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов МВ подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов, составляют актуальность темы работы, практические результаты которой важны, в частности, для определения экотоксикантов из двух групп приоритетных загрязнителей - соединений класса фенолов и тяжелых металлов.

Научная новизна: предложен подход к получению сорбционных материалов, обладающих магнитными свойствами, основанный на синтезе и модифицировании поверхности наноразмерного магнетита различными органическими соединениями в условиях МВ нагрева. Определены оптимальные условия получения новых материалов, изучены их структура и размерность. Исследовано влияние условий МВ синтеза на строение, состав, физико-химические свойства и количественный выход полученных материалов.

Получен магнитный сорбент с многослойной оболочкой состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС} \cdot \text{МПТЭОС}$ (тетраэтоксисилан – ТЭОС, цетилтриметиламмоний бромид – ЦТАБ, 3 – (меркаптопропил)- триэтоксисилан – МПТЭОС), предназначенный для одновременного или последовательного концентрирования загрязнителей различных типов. Продемонстрирована возможность количественного определения органических и неорганических загрязнителей природных вод на уровнях содержаний значительно ниже ПДК с использованием одного сорбционного материала.

Рассмотрены новые возможности МВ подготовки сложных природных объектов. На примере атомно-спектрометрического определения макро- и микрокомпонентов после МВ подготовки руд, пород, донных отложений, растительных и биологических тканей экспериментально подтверждена перспективность применения новых технических решений в анализе.

Практическая значимость работы: разработаны схемы определения токсичных компонентов в водах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита. Показана перспективность использования полученных материалов для массовых аналитических исследований состава водных сред.

Показаны возможности повышения эффективности и качества анализа наиболее сложных природных объектов с применением современных способов микроволновой подготовки. На примере анализа почв, растительных и биологических материалов на содержание следов свинца, кадмия, ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) оценены метрологические характеристики определения элементов для различающихся условий подготовки.

Достоверность полученных результатов подтверждается результатами экспериментов, а также сравнение результатов с данными литературы.

Личный вклад автора. Автор лично занималась синтезом магнитных сорбционных материалов, модифицированных органическими веществами под действием МВ излучения, а также проводила пробоподготовку различных объектов (донных отложений, почв, биологических и растительных материалов) к последующему инструментальному определению широкого круга элементов, принимала активное участие в планировании, проведении экспериментов, в обсуждении результатов исследований, в написании статей.

Вклад соавторов печатных работ

д.х.н. Кубракова И.В. (ГЕОХИ РАН) – постановка проблемы и научное руководство, обсуждение результатов исследований;

к.х.н. Тютюнник О.А. (ГЕОХИ РАН) - определение содержаний микро- и макрокомпонентов с использованием метода АЭС-ИСП;

Пряжников Д.В. (ГЕОХИ РАН) - проведение экспериментов по изучению структур модифицированных сорбентов, а также ВЭЖХ анализу.

Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 9 статьях, из них 7 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 6 тезисах докладов конференций. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 г.)

2. Изменить название диссертации на *«Синтез новых магнитных сорбционных материалов и подготовка проб с использованием микроволнового излучения для определения некоторых экотоксикантов различной природы»*, внести изменения в автореферат, учесть замечания рецензентов.

3. Рекомендовать диссертационную работу Киселевой М.С. *«Синтез новых магнитных сорбционных материалов и подготовка проб с использованием микроволнового излучения для определения некоторых экотоксикантов различной природы»* на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия к защите на диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

4. Рекомендовать в качестве оппонентов:

д.х.н. Дмитриенко Станиславу Григорьевну (профессора кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ))

д.х.н. Гражулене Светлану Степановну (главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)).

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Кубанский государственный университет (ФГБОУ ВО «КубГУ», г. Краснодар).

Результаты голосования: «за» - 20 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 3 от 13.06.2018 г.

Председатель семинара,
член-корр., д.х.н.



Владимир Пантелеймонович Колотов

Секретарь семинара,
к.х.н.



Елена Александровна Захарченко

Рецензия

на диссертацию М.С. Киселевой «АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКИ И МАГНИТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»

Диссертация М.С. Киселевой посвящена новым вариантам использования микроволнового излучения (МВИ) в химическом анализе для синтеза магнитных сорбционных материалов и МВ подготовки сложных экологических объектов (донные отложения, почвы, биологические ткани, растительные материалы). Ее новизна и актуальность, а также значимость для аналитической практики не вызывают сомнения, так как она направлена на дальнейшее развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов МВ подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов.

В рамках работы выполнен значительный объем разноплановых исследований. В условиях МВ нагрева разработаны способы и синтезированы магнетит и магнитные сорбенты на его основе, модифицированные различными органическими соединениями. Важным результатом диссертационной работы, обуславливающим ее принципиальную новизну, является новый подход к синтезу полифункционального магнитного сорбента со структурой «ядро – многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (ароматические соединения). Детально исследованы структурные и магнитные свойства этих материалов; всесторонне исследованы их сорбционные свойства по отношению к фенолам и тяжелым металлам, в качестве которых выбраны кадмий и свинец. Разработаны методики одновременного концентрирования фенолов и тяжелых металлов, их последовательного элюирования и ВЭЖХ и ЭТААС определения из природных вод различной минерализации на уровне ПДК.

Что касается второй части работы, посвященной МВ подготовке экологических проб, то здесь следует отметить, что автор предложила высокопроизводительные методики определения элементов, в том числе серы, ртути, мышьяка, кадмия, свинца и других тяжелых металлов в породах, донных отложениях и объектах растительного происхождения. Методики включают различные варианты МВ пробоподготовки и определение элементов методами холодного пара, ЭТААС и АЭС-ИСП в диапазоне содержаний 0,00n - n мкг/г.

На мой взгляд, работа бы только выиграла, если бы автор остановилась только на магнитных сорбционных материалах, которым посвящена большая часть автореферата и по которым опубликовано 5 из 9 статей.

По диссертации имеются вопросы:

1. В табл. 1 приведены условия микроволнового синтеза Fe_3O_4 . Хотелось бы уточнить, совпадали ли эти условия с условиями синтеза магнитных сорбентов?
2. В автореферате я не нашла данных, подтверждающих утверждение автора, что «степень упорядоченности поверхностных слоев, сформированных в условиях микроволнового нагрева, который был впервые использован для получения твердофазных экстрагентов, выше по сравнению с обычными условиями» (с. 9).
3. Как доказывали образование мезопористой структуры внешнего слоя (с. 10)? Была ли оценена удельная поверхность и размер пор?
4. С чем связано уменьшение среднего размера частиц магнитного сорбента по мере увеличения слоев на его поверхности? На с. 10 указано, что что размер частиц сорбционного материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС}$ составляет примерно 70 нм, а сорбента состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС} \cdot \text{МПТЭОС}$ – 37 нм»
5. Как экспериментально установили, что «модифицирование поверхности магнетита полимерными силанами с образованием слоя SiO_2 в околонеutralной области вдвое увеличивает заряд поверхности, а, следовательно, и ее сорбционную способность» (с. 11)?
6. В автореферате я не нашла данных по магнитным характеристикам синтезированного магнетита и сорбентов на его основе. Интересно было бы проследить, как изменяются значения намагниченности насыщения магнетита после покрытия его многослойной оболочкой. Как многослойная оболочка влияет на окисляемость магнетита на воздухе? В течение, какого времени синтезированные магнитные сорбенты сохраняют свои магнитные свойства?
7. Из формулировки задачи «разработать подход к получению новых сорбционных материалов путем синтеза наноразмерного носителя на основе магнетита и формирования на его поверхности упорядоченных структур с помощью ковалентной и нековалентной иммобилизации различных кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения МВ диапазона» следует, что в работе предполагалось использовать несколько кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ. Между тем в тексте автореферата в разделе «Четвертая глава» они не указаны, не конкретизированы. Аббревиатуру ТЭОС, МПТЭОС и ЦТАБ следует ввести до раздела научная новизна, иначе сокращенное название сорбента « $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ТЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{ТЭОС} \cdot \text{МПТЭОС}$ » в этом

разделе не читается.

8. С. 10. «Сначала покрывали магнетитовое ядро тонким слоем сшитого непористого силикагеля (ТЭОС)». ТЭОС это ведь тетраэтоксисилан? Может быть так и стоит написать? А как «химически» выглядит МПТЭОС?
9. В разделе, посвященном МВ пробоподготовке объектов окружающей среды, хотелось бы уточнить, чем отличаются предложенные автором решения от существующих. Какие «водные организмы» были проанализированы? (4 вывод)
10. Структурировать задачи исследования, сначала про магнитный сорбент, а затем про МВ подготовку. В связи с этим первую сформулированную задачу поставить на предпоследнее место.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают ценности работы, которая может быть представлена к защите на диссертационном Совете Д.002.109.01.

Доктор химических наук, профессор
кафедры аналитической химии
химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова



С.Г. Дмитриенко

Дмитриенко Станислава Григорьевна: ученая степень: д.х.н.; ученое звание (02.00.02-аналитическая химия): профессор; почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, кафедра аналитической химии; телефон: 8(495)939-46-08; e-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru; наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет"; должность: профессор.



О Т З Ы В

о диссертационной работе **Киселевой Марии Сергеевны**
**“ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МИКРОВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКИ И МАГНИТНЫХ СОРБЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ”,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.02 – «Аналитическая химия»

Диссертационная работа М.С. Киселевой посвящена разработке комбинированных схем определения следовых содержаний приоритетных загрязнителей различной химической природы с использованием микроволновых методов пробоподготовки и новых магнитных сорбционных материалов.

Развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов микроволновой подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов, составляют **актуальность** темы работы, практические результаты которой важны, в частности, для определения органических и неорганических экотоксикантов.

Автором работы выполнен комплекс систематических исследований, который позволил разработать способы пробоподготовки различных объектов (донных отложений, почв, биологических и растительных материалов) к последующему инструментальному определению широкого круга элементов; разработать подход к получению новых сорбционных материалов путем синтеза наноразмерного носителя на основе магнетита и формирования на его поверхности упорядоченных структур с помощью ковалентной и нековалентной иммобилизации различных кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения СВ диапазона; разработать способ получения полифункционального материала со структурой «ядро – многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (ароматические соединения). Автором изучены физико-химические и сорбционные свойства полученных материалов и предложены методики атомно-спектрального и хроматографического определения приоритетных загрязнителей в водных образцах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита.

Полученные автором результаты исследований подтверждают **научную новизну** выполненной работы, а часть исследований носит пионерский характер.

Оценивая **практическую значимость** диссертационной работы необходимо отметить, что М.С. Киселева предложила схемы определения токсичных компонентов в водах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного

магнетита и показана перспективность использования синтезированных ею материалов для исследований состава водных сред.

По материалам диссертации опубликовано 9 статей и 6 тезисов докладов.

Для получения указанных результатов автором применялись современное аналитическое оборудование и материалы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1, 2, 3), экспериментальной части (главы 4-7), выводов и списка цитируемой литературы из 178 наименований.

Результаты проведенных исследований суммированы в общих **Выводах**.

В качестве **вопросов и замечаний** считаю нужным отметить:

1. Сложность интерпретации результатов CHNS-анализа полученных материалов (Таблица 2 автореферата).
2. Чем можно объяснить изменение соотношения концентраций извлекаемых фенолов (4-нонилфенола и 2,4-ДНФ) от времени контакта фаз (Рис.6 автореферата). За первые 10 минут контакта фаз преимущественно извлекается 4-нонилфенол, а после 15 минут - 2,4-ДНФ. В подписях к рисункам желательно указывать условия эксперимента (концентрации разделяемых веществ, массу сорбента и объем образца).
3. Требуется редактирование Таблицы 12 автореферата (при анализе речной воды указывается состав модельных растворов).
4. Для оценки перспективности предложенного подхода по определению экотоксикантов в различных объектах желательно было бы привести данные анализа, полученные с использованием альтернативных методов пробоподготовки.

Следует подчеркнуть, что указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и не влияют на общую положительную оценку представленной работы.

По своей актуальности, уровню поставленных и решенных задач, объёму и качеству экспериментальных данных, новизне и значимости полученных научных результатов работа Киселевой М.С. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития методов анализа объектов окружающей среды. После незначительной доработки диссертация может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Главный научный сотрудник
Заведующий лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН,
доктор химических наук

 / Марютина Т.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19

Контактные телефоны: +7(499) 137-14-84

e-mail: t_maryutina@mail.ru

04 июня 2018 г.



Майоров, Алексей