



УТВЕРЖДАЮ

профессор по науке, инновациям и цифровизации
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Воронежский государственный университет»,

доктор физ.-мат. наук
Костин Д.В.

«9» декабря 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» на диссертационную работу **Карсункиной Алеси Сергеевны** «Сорбционные системы блочно-порозного типа для определения летучих и малолетучих органических соединений в воздушных средах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – аналитическая химия

1. Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Карсункиной Алеси Сергеевны посвящена разработке сорбционных систем блочно-порозного типа для использования в пробоподготовке при проведении газохроматографического анализа летучих и малолетучих органических соединений в воздушных средах. Актуальность данной работы обусловлена важностью решения научных задач аналитической химии, связанных с совершенствованием методов извлечения и концентрирования органических веществ перед их количественным определением. Рост промышленного производства приводит к загрязнению и нарушениям в воздушных экосистемах, что требует развития надежных методик с требуемыми метрологическими характеристиками для диагностики различных токсикантов.

В настоящее время газовая хроматография является наиболее применяемым методом контроля качества воздуха, поэтому разработка подходящих способов пробоподготовки представляет значительный интерес для исследователей. Накоплено большое количество данных о сорбционном улавливании и концентрировании летучих органических примесей активными углями, другими порошкообразными и гранулированными адсорбентами. Однако особенности поверхностно-слоистых адсорбентов мало изучены, хотя данные исследования могут позволить реализовать их известные преимущества на стадиях пробоподготовки. Задачи создания, характеристики и применения сорбционных систем на основе различных модификаций материала «металлорезина» для извлечения органических компонентов из воздушных сред являются актуальными задачами для аналитической химии, а также для экологического мониторинга. Актуальность темы исследования подтверждена публикациями, обсужденными в обзоре литературы, широким представлением результатов работы на конференциях.

2. Научная новизна полученных результатов диссертационного исследования

состоит в разработке подхода к изготовлению и характеристике сорбционных систем блочно-порозного типа на основе материала «металлорезина», который позволяет усовершенствовать стадию пробоподготовки для определения некоторых токсичных органических компонентов (летучих и малолетучих) и который может быть затем перенесен на другие объекты исследования. Были созданы и испытаны несколько типов сорбционных систем, полученных нанесением полимерных материалов (пленок), а также на основе твердых адсорбентов, таких как активированный уголь, диоксид кремния,

материал «Полисорб-1», что позволяет улучшить информативность газохроматографического определения органических загрязнителей в пробах воздуха за счет предварительного концентрирования аналитов. С помощью разработанных оригинальных блочно-порозных систем показана не только возможность сорбционного извлечения компонентов, а также их эффективной десорбции.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены. Работа базируется на большом объеме проанализированных данных литературы и экспериментальных результатов. Достоверность и обоснованность сделанных в диссертации Карсункиной А.С. выводов определяется применением современных методов анализа, системностью проведенных исследований и воспроизводимостью результатов. Полученные автором результаты представлены на различных российских и международных конференциях высокого уровня.

4. Основные научные результаты

В диссертации автором представлен комплексный подход к изготовлению, модификации и применению сорбционных систем блочно-порозного типа на стадии подготовки проб для анализа органических микропримесей в воздушных средах. Автором обосновано применение материала-основы сорбентов, т.н. «металлорезины»). Установлена роль фактора порозности и способа формирования слоев активного материала на поверхности основы при извлечении летучих и малолетучих органических веществ из воздуха. Методом растровой сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности различных типов предлагаемых сорбентов. Получены результаты применения экспериментальных образцов для исследования сорбционного извлечения конкретных соединений и их последующей десорбции различными растворителями с целью количественного определения методом газовой хроматографии.

Разработаны методические рекомендации по аналитическому применению сорбционных систем блочно-порозного типа.

5. Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования заключается в разработке оригинальных сорбционных систем блочно-порозного типа для стадии пробоподготовки воздушных сред к количественному анализу органических соединений методом газовой хроматографии и установлении закономерностей влияния порозности материала, типа, состава и морфологии поверхностного слоя модификатора на сорбцию и последующую десорбцию малолетучих и летучих веществ с целью совершенствования методологии их концентрирования.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложены оригинальные способы получения сорбционных систем блочно-порозного типа на основе материалов, называемых «металлорезиной». Созданные системы предназначены для эффективного концентрирования органических микропримесей в воздушных средах, изучены особенности стадий сорбции и десорбции ряда летучих и малолетучих органических веществ, показана возможность многократного использования полученных сорбентов, разработаны методические рекомендации по регулированию их свойств за счет выбора материала и типа его обработки для обеспечения определенной порозности, а также природы модификатора и способа получения поверхностного слоя. Показаны возможности использования предложенных сорбционных систем в пробоподготовке при газохроматографическом анализе атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны.

6. Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Полученные результаты могут быть использованы как в научных исследованиях, так и в практике аналитических лабораторий, для экологического мониторинга органических загрязнителей воздушных сред. Результаты исследования могут быть востребованы в практике научных центров и институтов РАН (Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина), в Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева, Воронежском государственном университете, Белгородском национальном исследовательском университете, Липецком техническом университете и других организациях.

7. Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре химии.

Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 24 таблицы, 23 рисунка, состоит из введения, заключения, 5 глав, списка цитируемой литературы, включающего 151 источник, Приложения. Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершённое научное исследование.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цель работы и основные задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике исследования. Проанализированы основные способы пробоподготовки при определении органических веществ в воздушных средах, показаны преимущества сорбционного концентрирования, описаны характеристики, способы получения и перспективность использования поверхностно-слоистых сорбентов при решении аналитических задач, приведена информация о свойствах материала-основы (носителя) для созданных автором сорбционных систем блочно-порозного типа.

Во второй главе приведены оригинальные методические подходы к изготовлению экспериментальных образцов сорбционных систем блочно-порозного типа, разработанных на основе так называемой «металлорезины» с нанесёнными разными способами слоями, адсорбирующими органические вещества. Описаны используемые методики, типы активных слоев, применяемые реагенты и условия обработки поверхности. Изложены методики оценки сорбционных и десорбционных характеристик полученных экспериментальных образцов.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния параметра порозности материала и способа формирования адсорбирующего слоя на характеристики получаемых блочно-порозных сорбентов. Рассмотрены два материала для изготовления основы (сталь X18H10T и алюминий АД1), а также различные способы ее обработки и последующего нанесения адсорбирующих слоев. Автором исследована морфология поверхности полученных сорбционных систем методом сканирующей электронной микроскопии, приведены результаты оценки массы сорбционно-активного материала, нанесённого на поверхность блока основы разными методами. Установлены ключевые факторы, влияющие на количество сорбционно-активного материала. Показано, что порозность блока-основы увеличивается для обработанных химическим и термическим окислением образцов, так как уменьшается диаметр используемой проволоки. Автор учитывает это при изготовлении образцов для сорбционного концентрирования органических веществ

В четвертой главе изготовленные системы блочно-порозного типа исследуются как сорбенты малолетучих органических веществ на примере диоктилфталата. Изучены возможности концентрирования диоктилфталата экспериментальными образцами на

основе определения количества десорбированного различными растворителями адсорбата. В качестве наиболее эффективного десорбента выбран толуол. Установлено, что исследованные экспериментальные образцы на основе стали, подвергавшейся кислотной и термической обработке, показали большую эффективность концентрирования, чем образец порошкового активного угля БАУ и стандартная методика абсорбционного концентрирования диоктилфталата. Важно, что созданные системы блочно-порозного типа могут использоваться повторно в процессе концентрирования.

В пятой главе системы блочно-порозного типа на основе «металлорезины», полученные с нанесением различных полимерных пленок, исследуются как сорбенты летучих органических веществ на примере неполярного гексана и полярного этанола. Сравнение экспериментальных образцов с сорбентами на другой основе с меньшей порозностью (Хроматон N-AW) показало преимущества первых при сорбции и десорбции как гексана, так и этанола. Изучены характеристики блочно-порозных систем на основе твердых адсорбентов. Оценены возможности применения экспериментальных образцов для анализа летучих органических соединений в воздухе. В дальнейшем полученная информация может быть использована при разработке методов пробоподготовки и анализа воздуха.

8. Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Автором получен и исследован целый спектр блочно-порозных сорбционных систем с вариацией материала основы, способов ее химической и термической обработки, разных типов наносимых полимерных пленок, различных адсорбентов-модификаторов. Как меняется механизм удерживания аналитов при адсорбции металлической основой без обработки и с обработкой (химической и/или термической), при использовании полимерных модификаторов (связующим для пористых адсорбентов), различных типов адсорбентов?

2. Автор сравнивает эффективность различных сорбентов на стадии пробоподготовки для газохроматографического анализа по массе сорбированных и десорбированных аналитов, степени извлечения аналита при десорбции, при этом не приводится принятая количественная характеристика эффективности концентрирования органических микропримесей (в частности, не рассчитывается коэффициент концентрирования).

3. В качестве характеристик сорбционных свойств исследуемых систем к диоктилфталату (ДОФ), глава 4, авторы принимают только массу десорбированного диоктилфталата (раздел 4.1 диссертации), таблицы 4 и 5 автореферата, однако, характеристикой сорбционных свойств является, прежде всего, величина адсорбции (масса сорбированного диоктилфталата), степень извлечения при сорбции из одинакового объема и т.п., которые в данном разделе не определяются. Масса десорбированного вещества свидетельствует, в большей степени, об эффективности использованного растворителя, а также силе взаимодействий в системе сорбент-сорбат.

4. Происходят ли значимые потери (унос) модификаторов (активированный уголь, «Полисорб-1») при непрерывной (циклической) работе рассматриваемых сорбционных систем, приводящие к соответствующему снижению эффективности процессов извлечения аналитов? Каковы условия хранения блочно-порозных сорбционных систем, влияет ли влажность окружающего воздуха на их характеристики?

5. При оценке метрологических характеристик определения веществ не всегда приводится количество параллельных определений и доверительная вероятность, с которой оцениваются соответствующие доверительные интервалы. В таблицах 7-10 автореферата и таблицах 19-22 главы 5 не указаны ошибки определения представленных характеристик.

6. Основа сорбентов представляет собой проволочную спираль, уложенную и спрессованную в виде блока, которую затем подвергали определенным воздействиям:

химическому, термическому, нанесению полимерной пленки, модификации твердыми адсорбентами. Возможна ли оценка полноты и равномерности покрытия внутренней площади поверхности в блоке? Возможен ли другой подход к получению разных образцов с первоначальным проведением заданной стадийной обработки стальной или алюминиевой проволоки с последующей укладкой и прессованием блока?

7. В тексте диссертации есть некоторые стилистические неточности и опечатки: с.53, 54, 63 (Рис.14), 67, 76, 77, 79, ссылка 29 в Списке литературы, подпись к Рис.10.

Замечания носят частный или дискуссионный характер, они не влияют на общую положительную оценку работы.

9. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России

Оценка качества оформления работы

Диссертация написана научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и иллюстративного материала. Выдержана логическая последовательность изложения: введение, обзор литературы, описание объектов и методик исследования, экспериментальные данные, обсуждение результатов и заключение. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук.

Публикации

По материалам диссертации опубликована 31 работа, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК: «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» (1 статья), «Сорбционные и хроматографические процессы» (3 статьи).

Диссертационная работа Карсункиной А.С. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на всероссийских и международных конференциях. Диссертация Карсункиной Алеси Сергеевны является актуальным завершенным научным исследованием. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам по разработке оригинального подхода к сорбционной пробоподготовке образцов для анализа органических микропримесей в воздушных средах с использованием метода газовой хроматографии. Решение данных задач имеет важное теоретическое и практическое значение, вносит весомый вклад в аналитическую химию сорбционных и хроматографических процессов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Карсункиной А.С. по выбранной теме, характеру проведенных исследований, полученным результатам, их достоверности и обоснованности соответствует паспорту специальности 1.4.2. – Аналитическая химия, в частности, по областям исследования: п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы)», п. 7 «Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии», п. 10 «Анализ органических веществ и материалов» и п. 12 «Анализ объектов окружающей среды»

Диссертационная работа Карсункиной Алеси Сергеевны «Сорбционные системы блочно-порозного типа для определения летучих и малолетучих органических соединений в воздушных средах» удовлетворяет требованиям п.9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. Постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 №335, от 02.08.2016 № 748, от

29.05.2017 №650, от 28.08.2017 №1024, от 01.10.2018 № 1168), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – аналитическая химия.

Отзыв подготовлен зав. кафедрой аналитической химии, к.х.н. Т.В. Елисеевой и профессором-консультантом кафедры аналитической химии, д.х.н. В.Ф. Селеменевым. Диссертация Карсункиной А.С. заслушана и отзыв одобрен на заседании кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» 03 декабря 2024 г., протокол № 1002-13 от 03.12.2024 г.

Составители отзыва согласны на включение своих персональных данных в аттестационные документы соискателя и их дальнейшую обработку.

Председатель заседания кафедры,
заведующий кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»
кандидат химических наук
(специальность 02.00.05
– электрохимия)
доцент

Елисеева Татьяна Викторовна

Отзыв составили:

Заведующий кафедрой аналитической химии,
кандидат химических наук (02.00.05),
доцент

Елисеева Татьяна Викторовна

Профессор-консультант кафедры аналитической
химии, доктор химических наук (02.00.04),
профессор

Селеменев Владимир Федорович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»
394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
Телефон: +7 (473) 220-75-21, Факс +7 (473) 220-87-55
E-mail: office@main.vsu.ru, <http://www.vsu.ru>

06.12.2024 г.

