

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сыпко Ксении Сергеевны  
«Магнитные сорбенты на основе активных углей для аналитического  
концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов» на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая  
химия

Феноксикарбоновые кислоты (ФКК) являются широко распространенными загрязнителями окружающей среды, продуктами разложения пестицидов и промышленными отходами. Их высокая токсичность и кумулятивные свойства представляют серьезную опасность для экосистем и человека. Поэтому разработка эффективных методов их обнаружения и определения в сложных матрицах является актуальной задачей.

Традиционные методы анализа ФКК часто ограничены низкой чувствительностью и селективностью. Предварительное концентрирование аналитов является необходимым этапом для повышения чувствительности анализа и снижения влияния матричных эффектов. Магнитные сорбенты на основе активных углей представляют собой перспективный материал для этой цели. Они обладают высокой площадью удельной поверхности и пористостью, что обеспечивает эффективное сорбционное извлечение ФКК и их метаболитов. Введение магнитных частиц в композит значительно упрощает извлечение сорбента-концентрата из анализируемого раствора, снижает время анализа и позволяет автоматизировать концентрирование, проводимое в динамических условиях.

Таким образом, разработка и изучение свойств магнитных сорбентов на основе активных углей для концентрирования феноксикарбоновых кислот в химическом анализе является актуальной научной задачей, решение которой способствует совершенствованию способов контроля загрязнения окружающей среды.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в том, что разработан и оптимизирован способ получения магнитных сорбентов из доступного растительного сырья (рисовая и гречишная шелуха, шелуха подсолнечника, стебли лаванды). Изучены закономерности сорбции феноксикарбоновых кислот и их производных из водных сред на полученных автором сорбентах, оптимизированы условия концентрирования и предложены комбинированные высокочувствительные способы анализа объектов окружающей среды. Разработан состав и обоснована эффективность применения шипучих таблеток для извлечения ФКК и их метаболитов из водных сред в статических условиях. Кроме того, предложен инновационный способ формирования неподвижной фазы магнитного сорбента в

колонке с применением конусообразных неодимовых магнитов, а также разработана автоматизированная установка для динамического концентрирования аналитов.

**Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы** заключается в разработке сорбентов из растительного сырья с наночастицами магнетита, изучении механизмов их взаимодействия с феноксикарбоновыми кислотами и метаболитами (ИК-спектроскопия, изотермы сорбции, дзета-потенциал), а также оптимизацию процесса концентрирования и анализа из водных сред и почв. Полученные сорбенты эффективно извлекают феноксикарбоновые кислоты и хлорфенолы, обеспечивая высокие коэффициенты концентрирования.

В диссертационной работе представлено два новых способа концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов: в статических условиях с применением шипучих таблеток на основе магнитного угля и автоматизированный способ динамического концентрирования аналитов.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается применением современных методов анализа и согласованностью между полученными результатами и литературными данными. Научные положения, выдвигаемые в диссертационной работе, выводы и рекомендации обоснованы.

Диссертационная работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц, 46 рисунков и 153 литературных источника. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложения.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы. Первая глава включает информативный обзор литературы по извлечению и концентрированию ФКК и хлорфенолов активными углями из различных источников сырья. Описаны методы определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов. Обзор литературы завершается заключением, логично резюмирующим приводимый информационный материал. Во второй главе описаны объекты исследования, применяемые реагенты, приборы, а также поэтапно описана последовательность эксперимента. В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических характеристик сорбентов, выбраны условия сорбционного концентрирования в статических условиях, в том числе с применением шипучих таблеток. В завершении главы выбран магнитный сорбент, обеспечивающий наилучшие показатели сорбционного концентрирования ФКК и хлорфенолов. В четвертой главе рассмотрена возможность концентрирования аналитов в динамических условиях: описан принцип работы автоматизированной установки, выбраны наилучшие параметры процесса, получены выходные кривые сорбции. В пятой главе описаны способы определения хлорфеноксикарбоновых

кислот и хлорфенолов в природных объектах: в воде и почве, а также исследовано распределение пестицида «Балерина» по почвенному профилю.

**Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе.**

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Общие выводы по работе полностью соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Работа написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.

Результаты исследований Сыпко К.С. прошли достаточную апробацию. По материал диссертации опубликовано 4 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК и/или библиографические базы данных РИНЦ, Scopus, Web of Science, а также результаты работы опубликованы в 12 тезисах докладов. Практическую значимость работы подтверждает наличие двух патентов на изобретение.

**По работе имеются вопросы и замечания:**

1. В качестве основной характеристики эффективности сорбентов в диссертационной работе по специальности «1.4.2 Аналитическая химия» автор использует величину емкости. Следует отметить, что эта характеристика для аналитиков, получающих линейные градуировочные зависимости только в области линейности изотермы сорбции, является второстепенной (хотя и имеющей отношение к ширине интервала определяемых содержаний). Главной же характеристикой является коэффициент распределения микрокомпонента, или угол наклона изотермы в области Генри. Например, при сравнении сорбентов разной емкости лучшим будет тот сорбент, при использовании которого  $K_{расп}$  будет больше, **даже если он характеризуется меньшей емкостью**. Более того, при использовании автором такого чувствительного инструмента, как ГХ-МС, автор будет заведомо работать в области малых и сверхмалых концентраций аналитов, т.е. далеко от области насыщения, особенно если он заявляет о необходимости концентрирования. К сожалению, величинами  $K_{расп}$  автор практически не оперирует, что может привести к ошибочному выбору наиболее эффективного сорбента.
2. Многие рисунки в диссертационной работе (1.3, 1.4, 1.5 и др.) содержат надписи на английском языке, что вызывает вопрос об их оригинальности.
3. Применение шипучих таблеток, содержащих сорбенты, в том числе магнитные, в настоящее время – бурно развивающаяся область. Однако автор не приводит

ссылки на аналогичные работы, не проводит сравнение с аналогичными разработками. Это затрудняет оценку достижений автора в соответствующей области.

4. В табл. 1.6 автор приводит сведения о предложенных ранее способах хроматографического определения ФКК, включая достигнутые пределы определения аналитов. Однако, при внимательном прочтении соответствующего текстового материала, выясняется, что большинство, или даже все рассмотренные способы включают стадию концентрирования. Никаких характеристик концентрирования в таблице не приводится, хотя именно коэффициент концентрирования больше всего влияет на достигаемые пределы определения.
5. Требуют пояснения результаты, приведенные в табл. 4.1. При количественном извлечении аналита на одной и той же массе сорбента коэффициент концентрирования будет прямо пропорционален времени пропускания анализируемого раствора и его объему. При скоростях пропускания раствора 1 и 0,5 мл/мин эта пропорциональность приблизительно соблюдается, а при скорости 0,1 мл/мин – нет.
6. Не понятно, в чем выигрыш предложенного автором способа/устройства динамического концентрирования аналитов на магнитном сорбенте по сравнению со статическим? Ведь в статическом варианте время концентрирования лимитируется только временем перемешивания (далее концентрат быстро отделяют с помощью магнита), а в динамическом – довольно громоздкая процедура набивки «колонки», ограниченная скоростью пропускания раствора и медленное увеличение коэффициента концентрирования. По мнению оппонента, предложенное устройство имело бы ценность не в химическом анализе, а в технологии очистки вод и извлечении компонентов растворов. В химическом анализе перспективнее концентрировать аналиты в динамических условиях на магнитных сорбентах в капиллярах и микрочипах, что убедительно показано в десятках зарубежных работ.

Тем не менее, сделанные замечания не снижают положительной оценки диссертации. Работа Сыпко К.С. выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Сыпко К.С. «Магнитные сорбенты на основе активных углей для аналитического концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов» отвечает требованиям пунктов 9-11, 13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ

от 24.09.2013 №842 (в действующей редакции), как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития аналитического концентрирования. Диссертация представляет собой завершенное исследование, а ее автор, Сыпко Ксения Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Старший научный сотрудник НИЛ химии белка кафедры химии природных соединений ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», доктор химических наук (специальность 02.00.02 Аналитическая химия), профессор

Цизин Григорий Ильич

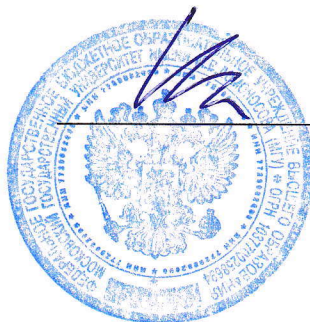
«31» января 2025 г.

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ФГБОУ ВО «МГУ им. М. В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра аналитической химии  
Телефон: +7 (495) 939-55-18, e-mail: [tsisin@analyt.chem.msu.ru](mailto:tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Подпись Цизина Г. И. удостоверяю.

Декан химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
профессор



С.С. Карлов