



**САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
SAMARA UNIVERSITY

УТВЕРЖДАЮ

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева»

Ректор Самарского университета

ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086  
Тел.: +7 (846) 335-18-26, факс: +7 (846) 335-18-36  
Сайт: www.ssau.ru, e-mail: ssau@ssau.ru  
ОКПО 02068410, ОГРН 1026301168310,  
ИНН 6316000632, КПП 631601001



  
Богатырев В.Д.  
«12» февраля 2025 г.

12 ФЕВ 2025 № 104-803

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на диссертационную работу Сыпко Ксении Сергеевны на тему «Магнитные сорбенты на основе активных углей для аналитического концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия

Диссертационная работа Сыпко К.С. посвящена разработке и исследованию новых способов извлечения, концентрирования и определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в природных объектах (воды и почва). Синтезированы эффективные и экологичные магнитные сорбенты на основе активных углей из отходов переработки растительного сырья, а также предложены новые подходы для сорбционного концентрирования в статических (с применением шипучих таблеток) и в динамических условиях (с применением проточной автоматизированной системы).

Актуальность исследования определяется необходимостью совершенствования способов анализа феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в природных средах. Активное применение гербицидов на основе феноксикарбоновых кислот в сельском хозяйстве привело к

загрязнению почвы и водных ресурсов стойкими и токсичными веществами. Разработанные методики определения аналитов во многих случаях не обеспечивают необходимых чувствительности и селективности, особенно при определении следовых количеств в сложных матрицах. Их применение ограничено для мониторинга окружающей среды, когда устанавливают распределение или миграцию загрязнителя, что требует определения аналита на уровне значительно ниже ПДК. Поэтому разработка новых, более эффективных способов извлечения и концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов из природных объектов является актуальной научно-практической задачей.

**Практическая значимость** заключается в разработке новых подходов к концентрированию феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в природной воде и почве (магнитные сорбенты на основе активного угля из отходов переработки растительного сырья, экспресс-способ концентрирования с применением шипучих таблеток и автоматизированная система динамического концентрирования) в сочетании с газовой хроматографией-масс-спектрометрией позволяют повысить чувствительность и сократить время анализа, снизить его стоимость и упростить процедуру отбора и подготовки проб.

**Научная новизна** состоит в разработке способа синтеза магнитных сорбентов из углей на основе рисовой и гречишной шелухи, шелухи подсолнечника и стеблей лаванды. В широком интервале концентраций установлены закономерности сорбции феноксикарбоновых кислот и их производных из водных сред магнитными сорбентами на основе растительного сырья. На примере 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты интерпретированы возможные механизмы сорбции углями с магнитными свойствами из водных сред. Проведено систематическое исследование условий выбора сорбента, способа концентрирования и определения объектов исследования в концентрате после извлечения из водных сред и почвы. Обоснован состав шипучих таблеток, обеспечивающих в статических

условиях практически полное извлечение и высокие коэффициенты концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных сред. Впервые предложен способ формирования неподвижного слоя магнитного сорбента в стеклянной колонке с помощью конусовидных неодимовых магнитов и автоматизированная установка динамического концентрирования аналитов из водных сред.

Из наиболее значимых научных результатов, полученных соискателем, следует отметить следующие:

1. Разработан способ синтеза магнитных сорбентов из различного растительного сырья методами соосаждения и пиролиза. Полученные композиты характеризуются высокой удельной поверхностью (максимально до 892 м<sup>2</sup>/г). Пиролиз в инертной среде повышает их стойкость к кислым средам, образуя структуру «ядро-оболочка», а также значительно повышает намагниченность насыщения. Сорбенты можно использовать для концентрирования в широком диапазоне рН.

2. Создана автоматизированная on-line система динамической сорбции, состоящая из стеклянной колонки, неодимовых магнитов для фиксации магнитного сорбента. Техническое решение с рециркуляцией сорбента обеспечивает эффективное заполнение колонки с учетом низкой намагниченности насыщения. Способ обеспечивает высокие степени извлечения (95–96%) и коэффициенты концентрирования (400–2500 см<sup>3</sup>/г) феноксикарбоновых кислот и хлорфенолов из водных сред.

3. Разработан экспресс-способ концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в статических условиях с использованием шипучих таблеток, с последующим анализом методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Способ эффективен для концентрирования аналитов из водных сред в полевых условиях (извлечение 85–89% для феноксикарбоновых кислот и 97.5–99% для хлорфенолов) и обеспечивает низкие пределы обнаружения от 40 нг/л для

хлорфенолов в природных водах до 3–4 мкг/кг для феноксикарбоновых кислот в почве.

4. Магнитный сорбент на основе рисовой шелухи, характеризующийся лучшими сорбционными показателями эффективности сорбции, выбран в качестве приоритетного для концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (гербицид 2,4-Д) и 2,4-дихлорфенола из почвы. Высокие степени извлечения и коэффициенты концентрирования в сочетании с определением аналитов методом ГХ-МС позволили исследовать распределение препарата на основе 2,4-Д по почвенному профилю.

Экспериментальный материал, полученный автором диссертации, изложен в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК или базы данных РИНЦ, Scopus, Web of Science, а также апробирован на всероссийских и международных конференциях. Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере «УМНИК-2021». Особо следует отметить наличие двух патентов РФ, подтверждающих новизну технических решений, разработанных при выполнении исследования.

Общая характеристика работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, глав, посвященных концентрированию в динамических условиях и способам определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в природных объектах, выводов и списка используемой литературы, а также приложений. Работа изложена на 156 страницах, содержит 29 таблиц, 46 рисунков, библиографический список включает 168 наименований.

Во введении сформулированы цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор диссертации (**глава 1**) посвящен анализу существующих способов определения феноксикарбоновых кислот и их

метаболитов в окружающей среде, с акцентом на методы извлечения, концентрирования и анализа этих соединений в воде и почве. Обзор охватывает различные подходы, используемые для повышения чувствительности и селективности определения феноксикарбоновых кислот, включая применение различных сорбентов и инструментальных методов анализа. Особое внимание уделяется современным тенденциям в области «зеленой химии» и использованию экологически безопасных материалов и технологий.

**Вторая глава** диссертационной работы – экспериментальная часть исследования. В ней подробно излагаются способы синтеза магнитных сорбентов на основе активных углей из растительного сырья. Приведены параметры эффективности сорбционного концентрирования аналитов, позволяющие выбрать условия сорбции для достижения высоких степеней извлечения. Описана процедура осуществления экспресс-способа сорбционного концентрирования с применением шипучих таблеток, приведен состав таблеток и условия проведения анализа. Показаны методы, применяемые для определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов.

Раздел диссертации, посвященный обсуждению результатов, разделен на несколько глав. Так, в **главе 3** приведены и обсуждены физико-химические свойства магнитных сорбентов, оценена устойчивость магнетита в составе магнитных углей при различных значениях pH, выбраны условия сорбционного концентрирования и показаны возможные механизмы сорбции, обоснован выбор условий для сорбционного концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов с применением шипучих таблеток. В **четвертой главе** диссертации изложены конструктивные особенности и принцип работы разработанной установки для динамического он-лайн концентрирования. Оценена эффективность динамического концентрирования по выходным кривым сорбции. В **пятой главе** работы показана апробация разработанных способов определения феноксикарбоновых кислот и хлорфенолов в природных объектах.

Проведены исследования по распределению пестицида и его метаболита в почве.

С применением современных методов исследования (ИК-Фурье спектроскопия, магнитометрия, рентгенодифракционный анализ, капиллярный электрофорез, хромато-масс-спектрометрия) в диссертационной работе получен и обобщен обширный экспериментальный материал, достоверность и правильность результатов исследования не вызывают сомнений.

Результаты диссертационного исследования могут быть применены при проведении научных исследований и учебных курсах классических университетов, медицинских и технических вузов, использованы в контрольно-аналитических лабораториях, лабораториях, осуществляющих мониторинг окружающей среды, могут быть рекомендованы для включения в лекционные спецкурсы химических факультетов университетов, технологических факультетов технических вузов.

Содержание автореферата и публикации соответствует тексту диссертации, выводы отражают суть полученных результатов исследования.

### **Вопросы и замечания по диссертации и автореферату:**

1. В представленной работе при применении углей достаточно быстро устанавливается сорбционное равновесие (около 5 минут). Чем можно объяснить настолько быстрое установление сорбционного равновесия?

2. Почему в некоторых разработанных методиках, приведенных в диссертации, определение аналитов методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии проводятся без дериватизации, что позволяет повысить чувствительность определения?

3. Каково время заполнения колонки магнитным сорбентом при динамическом концентрировании? Насколько устойчив слой сорбента в

колонке при иммобилизации магнитами к уносу или уплотнению? Возникают ли пристеночные эффекты при проведении динамического концентрирования в автоматизированной системе?

4. Какие параметры оказывают наибольшее мешающее влияние на результаты определения хлорфенолов и феноксиуксусных кислот? Почему чувствительность разработанных способов определения хлорфенолов и феноксикарбоновых кислот существенно различается?

5. В работе не указан способ пробоподготовки сорбентов для записи ИК спектров, поэтому следует уточнить корректность сравнения ИК спектров по интенсивности полос поглощения ОН-групп.

6. При использовании шипучих таблеток степень извлечения всех компонентов оказалась ниже, чем в динамическом режиме. Может ли это являться следствием потерь аналитов за счет уноса их пузырьками углекислого газа. Проводился ли эксперимент, позволяющий исключить потерю аналитов при использовании шипучих таблеток?

7. На рисунке ПЗ, очевидно, приведен один и тот же ИК спектр 2 раза.


Замечания носят частный характер и не отражаются на высокой оценке диссертационной работы, выполненной на высоком уровне.

Диссертационная работа Сыпко К.С. является завершенной научно-исследовательской работой, в которой решена актуальная задача в области аналитической химии по способам сорбционного концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов.

Считаем, что диссертационная работа соответствует специальности 1.4.2 Аналитическая химия и отвечает требованиям, установленным п. 9-11, 13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Сыпко Ксения Сергеевна, заслуживает присуждения ученой


степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Отзыв составлен заведующим кафедрой физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», к.х.н., доцентом Шафигулиным Романом Владимировичем и доцентом кафедры физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», к.х.н. Редькиным Николаем Анатольевичем. Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры физической химии и хроматографии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (протокол №7 от 31.01.2025г.)

Шафигулин Роман Владимирович   
кандидат химических наук (специальность 02.00.04 Физическая химия),  
доцент, заведующий кафедрой физической химии и хроматографии

Я, Шафигулин Роман Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.288.07, и их дальнейшую обработку

 Шафигулин Р.В.

Редькин Николай Анатольевич   
кандидат химических наук (специальность 05.11.11 – Хроматография и хроматографические приборы), доцент кафедры физической химии и хроматографии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

443086, Приволжский федеральный округ, Самарская область, г. Самара,  
Московское шоссе, д. 34.

тел.: +7 (846) 335-18-26, факс: (846) 335-18-36

e-mail: [priem@ssau.ru](mailto:priem@ssau.ru)

сайт: [www.ssau.ru/priem](http://www.ssau.ru/priem)

Я, Редькин Николай Анатольевич, согласен на включение моих  
персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного  
совета 24.2.288.07, и их дальнейшую обработку



Редькин Н.А.

