

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Котовой Валентины Евгеньевны «Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы исследования. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) включены в перечень наиболее опасных загрязнителей окружающей среды из-за высокой канцерогенной и мутагенной способности. Поэтому определение ПАУ в атмосфере, почве, донных отложениях, а также в пищевых продуктах и биологических тканях является одной из актуальных задач аналитической химии. Вследствие сложного матричного состава сред и необходимости определения следовых количеств аналитов наиболее перспективными для их анализа являются газовая хроматография (ГХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с различными типами детектирования. При этом метрологические характеристики методик анализа в существенной степени зависят от процедуры подготовки проб, которая включает экстракцию, очистку, концентрирование и хроматографическое разделение компонентов нефтепродуктов. Существующие аттестованные методики анализа донных отложений предназначены для определения суммарного содержания нефтепродуктов, или одной из групп компонентов нефтепродуктов, или бензо[а]пирена. Проблемы методического и фундаментального плана, ограничивающие возможности селективного определения приоритетных ПАУ с необходимой точностью, требуют дополнительных исследований.

Вышесказанное определяет **актуальность** темы диссертационной работы Котовой В.Е., посвященной разработке методики раздельного определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием.

Анализ содержания диссертации. Диссертация изложена на 179 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы (189 источников), 13 приложений, содержит 42 рисунка, 35 таблиц.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, выносимые на защиту положения, научная новизна и практическая значимость исследования. Кратко охарактеризованы методология и методы исследования, апробация полученных результатов и наукометрические показатели соискателя и структура диссертации.

В первой главе (*Общая характеристика компонентов нефтепродуктов, методы определения*) описаны физико-химические, канцерогенные, мутагенные свойства ПАУ, а также их транспорт, превращения в биосфере и источники загрязнения. Уделено внимание нормативным документам РФ и зарубежных стран, регламентирующих содержание ПАУ в воздухе, воде и почве. Рассмотрены способы идентификации природы происхождения углеводородов в объектах окружающей среды. Проанализированы различные подходы к подготовке проб, содержащих нефтепродукты, описаны основные методы определения ПАУ в донных отложениях, в том числе представлен обзор аттестованных российских и зарубежных методик. На основании выполненного обзора литературы сформулированы задачи исследования.

Во второй главе (*Объекты и методы исследования*) дана краткая информация об исследуемых аналитах, используемых реактивах и материалах, а также методах и оборудовании, используемых для подготовки проб и анализа. В качестве аналитов выбраны 15 приоритетных ПАУ (нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо[а]антрацен, хризен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[а]пирен, дибензо[а,h]антрацен, бензо[g,h,i]перилен, индено[1,2,3-cd]пирен) и алифатические углеводороды ($C_{10}H_{22}$ - $C_{30}H_{62}$).

В третьей главе (*Разработка методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием*) рассмотрен подбор оптимальных условий извлечения компонентов нефтепродуктов из твердой фазы донных отложений, очистки полученных экстрактов, концентрирования и разделения их фракций с помощью микроколоночной хроматографии и определения ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием, а также описаны условия определения алифатических углеводородов с помощью ГХ с масс-спектрометрическим детектированием. Кроме того, в третьей главе описаны процедуры приготовления аттестованных смесей и растворов, отбора проб донных отложений и оценки их влагосодержания, оценки емкости сорбента, а также алгоритмы построения градуировочных зависимостей и оценки пределов обнаружения и определения ПАУ и алифатических углеводородов.

Варьируемыми условиями хроматографического разделения со спектрофлуориметрическим детектированием были выбраны температура, порядок элюирования, величины длин волн возбуждения/эмиссии и временные интервалы регистрации каждого из 15 исследуемых ПАУ. Таким образом, было достигнуто селективное определение всех ПАУ с высокими значениями отклика, при этом разрешение хроматографических пиков для наиболее плохо разделяющихся аналитов

составило 1.0, а время разделения ПАУ – 25 мин. Кроме того, снижен расход растворителей, входящих в состав подвижной фазы.

Для обеспечения оптимальных условий выделения фракции алифатических углеводородов и ПАУ методом колоночной хроматографии варьировали объемы и состав элюентов, концентрации аналитов и массу сорбента. В качестве сорбента предложено использовать силикагель, а в качестве элюентов – гексан (для извлечения алифатических углеводородов) и смесь гексана и метиленхлорида (для извлечения ПАУ). Доказано отсутствие «перекрестного» загрязнения получаемых фракций при суммарном содержании ПАУ до 5 мкг/г сухого остатка и алифатических углеводородов до 15 мг/г сухого остатка при небольшом расходе силикагеля и растворителей.

При выборе условий подготовки проб донных отложений исследовали влияние на степень извлечения ПАУ способа и продолжительности извлечения, состава и количества экстрагента, а также массы пробы. Установлено, что 72-87% извлечения ПАУ (за исключением нафталина, аценафтена и флуорена, для которых степень извлечения составила 31-53%) и не менее 70% извлечения алифатических углеводородов достигаются при осуществлении экстракции с помощью механического перемешивания при последовательной обработке пробы ацетоном, смесью ацетона, гексана, метиленхлорида (2:1:1) и смесью ацетона, гексана, метиленхлорида, изооктана (5:2:2:1). Ацетон использован в качестве водоотнимающего агента для снижения стоимости и времени пробоподготовки по сравнению с применением лиофильной сушки. Показана возможность использования относительно малых навесок проб: 1 г илистых и 2 г песчаных донных отложений.

В четвертой главе (*Метрологическая аттестация методики определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием*) описаны алгоритмы оценки метрологических характеристик разработанной методики согласно рекомендациям межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010. 1. Установлены показатели точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости определения каждого из 15 исследуемых ПАУ в донных отложениях с помощью разработанной методики с использованием колоночной хроматографии и ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием.

В пятой главе (*Анализ реальных объектов. Идентификация источников поступления углеводородов*) представлены результаты определения ПАУ и алифатических углеводородов в реальных объектах (донных отложениях озера Байкал и дельты реки Дон, талых и речных водах г. Ростов-на-Дону). Отбор проб осуществлялся в разные периоды времени в различных районах указанных природных объектов. Показано,

что приоритетные ПАУ присутствуют во всех изученных образцах. Соотношение содержания некоторых ПАУ в объектах анализа предложено использовать в качестве критерия для идентификации источника поступления компонентов нефтепродуктов в окружающую среду. Выявлен преимущественный вклад в загрязнение озера Байкал пирогенного фактора, а реки Дон – пирогенного и смешанного источников. Тогда как источниками поступления ПАУ в снег отмечены петрогенный и смешанный.

Диссертация заканчивается **Выводами**, в которых обобщены условия подготовки проб объектов окружающей среды, процедуры разделения фракций ПАУ и алифатических углеводородов и проведения анализа методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием для раздельного определения 15 приоритетных ПАУ. Представлены основные метрологические характеристики разработанной методики определения ПАУ в донных отложениях. Описаны практические приложения разработанной методики.

Научная новизна работы состоит в разработке способов пробоподготовки образцов донных отложений посредством извлечения компонентов нефтепродуктов экстракционными системами разного состава и количественного разделения фракций ПАУ и алифатических углеводородов с помощью микроколоночной хроматографии на силикагеле. Установлены условия (температура, порядок элюирования, длины волн возбуждения/эмиссии и временные интервалы регистрации каждого аналита), обеспечивающие высокие значения аналитического сигнала и селективность определения 15 приоритетных ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием.

Практическую значимость имеет разработанный способ подготовки проб для определения ПАУ и алифатических углеводородов в объектах окружающей среды. По результатам работ получен патент на изобретение (Патент РФ № 2646402). Разработана и аттестована методика определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием (свидетельство об аттестации № 537.RA.RU.311345–2017). Разработанная методика утверждена Росгидрометом в виде РД 52.24.537-2019 «Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием» и внедрена с 01.11.2019. Соответствующие сведения внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2019.33455). Разработанная методика применена для анализа донных отложений озера Байкал и дельты реки Дон, а также образцов талых и речных вод г. Ростов-на-Дону, в том числе показана возможность идентификации источника поступления компонентов нефтепродуктов в объекты окружающей среды.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается большим экспериментальным материалом, полученным с применением комплекса современных хроматографических методов и измерительных приборов. Положения, выносимые на защиту, отвечают цели и задачам работы, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию и не противоречат имеющимся в литературе данным.

Автореферат соответствует содержанию диссертации и отражает основные результаты исследований. Диссертация и автореферат изложены грамотным научным языком и оформлены в соответствии с требованиями ВАК.

По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рекомендованных ВАК рецензируемых научных изданиях, 1 патент и 23 тезисов докладов.

По диссертации имеется ряд непринципиальных замечаний, не влияющих на общую положительную оценку:

1. Описание процедур приготовления аттестованных смесей и растворов, отбора проб для анализа, оценки влагосодержания проб и емкости сорбента, а также стандартные алгоритмы расчета метрологических характеристик и статистической обработки данных, представленные в главах 3 и 4, следовало изложить в главе 2.

2. Для установленных времен удерживания ПАУ (табл. 24), содержания ПАУ, элюированных из их модельных смесей (рис. 14), и значений пределов обнаружения ПАУ и алифатических углеводородов в донных отложениях с помощью разработанной методики (табл. 31, 32) не представлены характеристики воспроизводимости.

3. В работе не объясняется выбор сорбента для разделения фракций алифатических углеводородов и ПАУ из экстрактов объектов окружающей среды. Какие сорбенты, помимо силикагеля, могут иметь перспективы для разделения фракций компонентов нефтепродуктов?

4. В работе не обсуждается, является ли нелинейная зависимость массовой доли извлеченных ПАУ от объема (числа порций) водоотнимающего агента (ацетона) в экстракционной смеси типичной.

5. Выявленное существенное снижение (до 2.5 раз) степени извлечения ПАУ из донных отложений при экстракции с применением УЗ-обработки по сравнению с экстракцией с применением механического перемешивания и в аппарате Сокслета требует пояснений. Может ли это быть связано с разрывом С-С связей вследствие УЗ-обработки, приводящем к изменению состава образцов?

6. Не уделено внимание причинам более низких значений степени извлечения нафталина, аценафтена и флуорена из донных отложений по сравнению с таковыми для других исследуемых ПАУ.

7. Не обсуждаются причины широких диапазонов (1-2 порядка) концентраций ПАУ, найденных в образцах донных отложений озера Байкал, взятых в одном и том же районе в один период времени. Тогда как подобной закономерности при анализе образцов из дельты реки Дон не наблюдалось.

С работой следует ознакомить ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», а также другие научные и учебные организации, работающие в области хроматографии.

Диссертация работа Котовой Валентины Евгеньевны по актуальности решаемых задач, новизне, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения, научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства российской Федерации от 24 сентября 2013 года, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования «Воронежский государственный университет»

химический факультет, кафедра аналитической химии,

доцент

Паршина Анна Валерьевна

Адрес: 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1

Телефон: +7 (473) 220-87-97

E-mail: parshina_ann@mail.ru

10.06.2020 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	<i>А. В. Паршина</i>
Заведующий кафедрой	<i>А. В. Паршина</i>
подпись, расшифровка подписи	<i>10.06.2020</i>