

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования

«Санкт-Петербургский государственный
университет»

Микушев С.В.

«30» мая 2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» о диссертационной работе Котовой Валентины Евгеньевны «Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, в диссертационный совет Д 212.038.19 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Одной из актуальных задач современной аналитической химии является контроль уровня загрязнения различных объектов окружающей среды. Донные отложения являются важной составляющей водных экосистем, где аккумулируется значительная часть органических и неорганических веществ. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к особо опасным загрязняющим веществам, что обусловлено их высокой токсичностью и канцерогенностью. Поэтому для различных объектов окружающей среды установлены чрезвычайно низкие значения ПДК для ПАУ, которые требуют разработки и применения высокочувствительных методик анализа. Следует отметить, что существующие в России аттестованные методики измерений предполагают определение в донных

отложениях только бензо[а]пирена, как наиболее канцерогенного представителя ПАУ. В связи с этим диссертационная работа Котовой В.Е., целью которой была разработка методики измерений содержания 15 приоритетных полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием, выполнена на **актуальную** тему.

Научная новизна исследования и полученных Котовой В.Е. результатов заключается в том, что автором разработана новая схема эффективного выделения нефтепродуктов (в том числе и приоритетных полициклических ароматических углеводородов) из донных отложений различного типа; для реализации схемы выделения целевых аналитов предложена и обоснована возможность разделения фракций алифатических и полициклических ароматических углеводородов методом микроколоночной хроматографии; как следствие, разработан высокочувствительный и селективный способ определения 15 приоритетных ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа представлена на 179 страницах, содержит 35 таблиц и 42 рисунка, состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы, состоящего из 189 наименований и 13 приложений.

Актуальность работы, научная новизна и практическая значимость изложены во введении.

В **обзоре литературы (первая глава)** представлены данные об основных свойствах ПАУ (в том числе физико-химических, токсикологических). Охарактеризованы особенности нормирования ПАУ и нефтепродуктов в различных объектах, в том числе и зарубежные. Систематизированы сведения об областях применения и источниках поступления ПАУ в объекты окружающей среды, обозначены подходы к идентификации источников поступления углеводородов. Представлены методы суммарного определения нефтепродуктов и их отдельных классов (ПАУ и алифатических углеводородов) в донных отложениях, в результате чего показана необходимость применения комплекса аналитических приемов при подготовке проб и обосновано применение

высококочувствительного и селективного метода ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием.

Во **второй главе** диссертации приведены характеристики используемых реактивов, материалов и применяемого оборудования, включая средства измерений.

В **третьей главе** представлены результаты исследований, направленные на оптимизацию условий определения ПАУ в донных отложениях методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием. Выбраны условия детектирования приоритетных ПАУ, оптимизированы условия хроматографического разделения аналитов. Разработана процедура количественного разделения фракций алифатических углеводородов и ПАУ методом микроколоночной хроматографии на силикагеле. Обоснован выбор состава экстрагента для извлечения изучаемых групп веществ из донных отложений. Оценены степени извлечения аналитов при различных способах экстрагирования.

Метрологическая аттестация предложенной автором методики измерений содержания ПАУ в донных отложениях описана в **четвертой главе** диссертации. Достигнут относительно широкий диапазон измерений содержания ПАУ в донных отложениях, что делает методику измерений универсальной. Свидетельство об аттестации методики измерений № 537.RA.RU.311345-2017 выдано ФГБУ «Гидрохимический институт».

В **пятой главе** приведены результаты **апробации** разработанной методики для анализа донных отложений озера Байкал и реки Дон, а также применения способа выделения фракций ПАУ и алифатических углеводородов из экстрактов проб речной воды (реки Дон, Темерник, Мертвый Донец) и снега (талой воды). Показана возможность применения известных подходов на основе отношений маркерных углеводородов для определения источников поступления углеводородов в разные объекты окружающей среды.

Безусловным достоинством диссертационной работы является ее **практическая значимость**, которая подтверждается получением патента на разработанную схему выделения целевых аналитов из донных отложений различного типа (Патент РФ № 2646402), утверждением разработанной и аттестованной методики в виде руководящего документа РД 52.24.537-2018 и

введенной в действие Приказом № 128 от 22.03.2019 с 01.11.2019, включением в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2019.33455), а также в Федеральный перечень методик измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды. Разработанный способ подготовки проб донных отложений внедрен в практику лаборатории методов и технических средств анализа вод ФГБУ «Гидрохимический институт».

Достоверность сделанных в работе выводов обеспечивается применением современных методов исследования, которые гарантируют правильность полученных результатов, а незначимость расхождения расчетных и экспериментальных данных подтверждается статистическими критериями. Промежуточные и окончательные выводы и положения строго аргументированы, теоретически обоснованы и подтверждаются экспериментальными данными.

Замечания и вопросы по диссертации Котовой В.Е. следующие:

1. Во введении на стр. 5 представлены диапазоны предельно допустимых концентраций бензо[а]пирена в водных средах и «нормы» его содержания в почвах без указания ссылок на литературу.

2. На стр. 6 (научная новизна) указано, что выбраны условия проведения подготовки проб (состав смешанного экстрагента, способ проведения экстракции), позволяющие количественно извлекать компоненты нефтепродуктов из одной пробы донных отложений вне зависимости от их типа (от глинистых илов до разнозернистых песков). Как правило, экстракция предполагает массоперенос из жидкой в жидкую фазу. В работе целевые аналиты извлекались из твердофазных проб в жидкую фазу. В этом случае корректно использовать термины экстрагирование или извлечение. Термин экстракция ПАУ и нефтепродуктов из донных отложений применяется во всех разделах диссертации.

3. Известно, что ПАУ способны окисляться с образованием хинонов и карбонильных соединений. Особенно быстро такие процессы протекают в атмосфере воздуха. Продукты окисления вместе с ПАУ способны накапливаться в донных отложениях. Были ли идентифицированы продукты окисления ПАУ при анализе реальных объектов и могут ли подобные соединения оказывать мешающее

влияние при определении ПАУ методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием?

4. Стр. 47. Диссертант указывает, что определение нефтепродуктов в почвах соответствии с РД 52.10.803-2013 предусматривает перевод нефтепродуктов в раствор путем полного разложения проб ацетоном и метиленхлоридом. Как может происходить полное разложение пробы почвы в присутствии указанных органических растворителей?

5. Диссертантом утверждается, что основной недостаток ИК метода – его неэкологичность, обусловленная применяемым высокотоксичным четыреххлористым углеродом. Однако, известны и альтернативные экстрагенты для ИК определения нефтепродуктов, такие как тетрахлоргексафторбутан (растворитель S-316, HORIBA INSTRUMENTS INC) и различные фреоны. Основной недостаток ИК метода – низкая чувствительность, т.к. молярные коэффициенты поглощения в ИК области имеют низкие значения, и как следствие требуется доставка больших объемов проб в лабораторию для достижения требуемых пределов обнаружения. Например, для определения нефтепродуктов в воде на один анализ требуется до 2-х л пробы воды.

6. На стр. 49. «предел определения» следует заменить на предел обнаружения.

7. Из представленной хроматограммы (рисунок 10) видно, что время анализа составляет 25 мин. Была ли изучена возможность применения градиентного режима элюирования с целью сокращения времени хроматографического анализа?

8. На стр. 92 утверждается, что в результате изучения разделения присутствующих компонентов нефтепродуктов установлено, что при суммарных содержаниях ПАУ до 5 мкг/г и алифатических углеводородов до 15 мг/г не наблюдается «перекрестного» загрязнения целевых фракций аналитов. Представленные выводы не подтверждены экспериментальными данными.

9. Как можно объяснить причину негативного влияния воды на эффективность извлечения гидрофобных ПАУ из донных отложений в неполярный растворитель (рисунок 14)?

10. Почему для донных отложений не были изучены навески больше 2 г? В соответствии с разработанной методикой измерений на первом этапе к пробе массой 2 г добавляют 10 мл ацетона. Выбранный объем растворителя может

смачивать и большие навески пробы, а последующее многократное экстрагирование может обеспечить полноту извлечения. Большие массы навески пробы могут позволить снизить пределы обнаружения ПАУ.

11. Какие степени извлечения ПАУ были достигнуты в разработанной схеме их экстрагирования?

12. На стр. 104. диссертант делает вывод, что содержания ПАУ, полученные при использовании ультразвуковой обработки проб, оказались несколько ниже результатов, найденных после механического перемешивания. В диссертации не указана мощность УЗ поля. Вероятно, более мощное УЗ поле может обеспечить полноту извлечения ПАУ и нефтепродуктов.

Отмеченные недостатки не снижают общей теоретической и практической значимости выполненных автором исследований. Экспертиза диссертации Котовой В.Е. позволяет заключить, что все положения научной новизны, экспериментальный материал и его обсуждение, выводы достоверны, обоснованы и согласованы. Диссертационная работа является законченным, интересным и перспективным исследованием в области химического анализа объектов окружающей среды.

Автореферат диссертации полно отображает содержание диссертационной работы и оформлен в соответствии с требованиями ВАК, предъявляемыми к авторефератам диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата наук. Научные и практические результаты диссертации представлены в достаточном количестве публикаций – 28 печатных работ, в том числе 4 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 1 патент на изобретение.

Заключение

В целом диссертационная работа на тему: «Определение компонентов нефтепродуктов в донных отложениях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием» является законченной научно-квалификационной работой и по своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а

ее автор, Котова Валентина Евгеньевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв составлен профессором кафедры аналитической химии Института химии СПбГУ, доктором химических наук, профессором РАН Булатовым Андреем Васильевичем.

Отзыв утвержден на заседании кафедры аналитической химии Института химии СПбГУ (протокол № 91.08/1-04-3 от 27 марта 2020 г).

И.о. заведующего кафедрой аналитической химии
Института химии ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный университет»,
доктор химических наук, профессор

Ермаков С.С.

Профессор кафедры аналитической химии
Института химии ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный университет»,
доктор химических наук, профессор РАН

Булатов А.В.

198504, Санкт-Петербург, Петродворец,
Университетский пр. 26,
Институт химии СПбГУ
Телефон: +7 (911) 261-33-85
a.bulatov@spbu.ru

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ

Н. И. МАШТЕПА



*Смакова С.С.
Булатова А.В.
30.03.2020*

Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9; эл. почта: pbu@spbu.ru; Вэб-сайт: <http://spbu.ru>; тел.: +7(812) 328-20-00.