

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Кушнира Алексея Алексеевича "Исследование сорбционных свойств новых полимеров на основе циклических N-виниламидов и их применение при определении нитрофенолов в водных средах", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Разработка новых способов определения фенольных соединений, и в частности нитрофенолов, в водах относится к актуальным задачам современной аналитической химии. Необходимость контроля содержаний нитрофенолов в водных средах на низком уровне во многих случаях делает необходимым предварительное концентрирование этих соединений перед их определением инструментальными методами анализа.

К настоящему времени предложен ряд полимерных сорбентов, позволяющих осуществлять сорбционное концентрирование нитрофенолов из водных сред. Среди них полимеры на основе полистирол-дивинилбензольной матрицы, модифицированной пирролидоновыми группами, характеризующиеся высокой сорбционной способностью по отношению к соединениям различной природы. Эти сорбенты выпускаются и нашли широкое применение в основном за рубежом, а их распространение в практике химического анализа в России зачастую ограничено высокой стоимостью. Данный факт делает актуальным синтез и изучение новых полимерных сорбентов с прогнозируемыми свойствами, не уступающих зарубежным аналогам, и разработку простых методик определения с использованием таких материалов.

В связи с этим диссертационная работа А.А. Кушнира, посвященная систематическому изучению сорбции нитрофенолов новыми полимерными сорбентами на основе циклических N-виниламидов и разработке способов сорбционного концентрирования и определения нитрофенолов в водных средах, является **актуальной** как в теоретическом, так и в практическом плане.

**Научная новизна** диссертационной работы А.А. Кушнира включает ряд важных моментов. К наиболее интересным из них следует отнести то, что установлена взаимосвязь между сорбционными характеристиками по отношению к нитрофенолам полимеров на основе циклических N-виниламидов, их набуханием в водных средах и составом предполимеризационной смеси. С привлечением разнообразных методов исследования проведено тщательное и всестороннее изучение процесса сорбции нитрофенолов на полимерных сорбентах как в статических, так и в динамических условиях, в результате которого рассчитаны константы и энергетические характеристики сорбции, установлен механизм процесса. Выявлены корреляционные зависимости между коэффициентами распределения нитрофенолов, динамической емкостью сорбентов и параметром гидрофобности сорбатов,

сделан вывод о вкладе гидрофобных и специфических взаимодействий в механизм сорбции. Установленные закономерности позволили грамотно обосновать условия сорбционного концентрирования нитрофенолов в статическом и динамическом вариантах и успешно реализовать сочетание сорбционного концентрирования нитрофенолов на новых полимерных сорбентах с методами спектрофотометрии, ВЭЖХ и ТСХ.

**Практическая значимость** работы состоит в разработке и апробации комплекса способов определения нитрофенолов в водных средах, включающих сорбционное концентрирование с применением патрона, заполненного полимером на основе N-винилпирролидона, десорбцию и определение нитрофенолов методами спектрофотометрии и хроматографии в элюате.

Применимость разработанных полимерных сорбентов в аналитической химии для концентрирования нитрофенолов перед их определением продемонстрирована с привлечением сразу нескольких актуальных методов химического анализа, что ясно показывает широкие перспективы использования этих материалов. При этом важно отметить, что А.А. Кушнир выполнил большую часть исследований с использованием относительно недорогого оборудования, что, на мой взгляд, делает перспективным внедрение разработанных методик в практику анализа в полевых условиях. Кроме того, продемонстрирована возможность управления селективностью аналитической процедуры путем выбора сорбента на примере определения 2,4,6-тринитрофенола в присутствии 4-нитрофенола и 2,4-динитрофенола либо суммарного содержания тех же самых соединений. Данный факт показывает возможность адаптации полученных в ходе исследований результатов к различным аналитическим задачам.

Диссертационная работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 40 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (274 наименования) и включает приложения.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования. Обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.

В обзоре литературы (глава 1) дана общая характеристика объектов исследования и систематизированы результаты, опубликованные преимущественно за последние 10 лет, о методах выделения, концентрирования и определения нитрофенолов. Сделан акцент на методах сорбционного концентрирования нитрофенолов, как наиболее перспективных и широко используемых в последнее время. Обзор литературы информативен и, что стоит особо отметить, завершается заключением, содержащим анализ публикационной активности в отношении нитрофенолов с привлечением результатов поиска в нескольких современных электронных базах данных.

Во второй главе дано подробное описание использованных в исследовании реагентов, аппаратуры, методик синтеза полимерных сорбентов и проведения эксперимента. Методики

описаны исчерпывающе, приведенные сведения позволяют детально воспроизвести полученные в работе результаты. Полученные полимерные материалы тщательно охарактеризованы с привлечением современных методов исследования.

В третьей главе приведены результаты изучения свойств полимерных сорбентов – набухания в воде, сорбционных свойств в отношении нитрофенолов в зависимости от различных факторов – pH, температуры, состава полимера, природы и концентрации нитрофенола, высаливателей, поверхностно-активных веществ и некоторых других; описано исследование кинетики и термодинамики сорбции, предложены механизмы процесса, обоснован выбор сорбентов для концентрирования в статических и динамических режимах и установлены особенности сорбции нитрофенолов в этих условиях.

Четвертая глава посвящена выбору условий элюирования нитрофенолов с концентрирующего патрона и особенностям сочетания концентрирования на полимерных сорбентах с последующим определением в элюате методами спектрофотометрии, ТСХ и ВЭЖХ. Описаны разработанные способы определения нитрофенолов с предварительным концентрированием на полимерных сорбентах. С целью повышения чувствительности анализа предложены варианты двухстадийного концентрирования, основанные на упаривании элюата либо экстракции нитрофенолов в малый объем органического растворителя. Оценены метрологические характеристики разработанных способов, продемонстрированы их возможности при определении нитрофенолов в водах разного типа.

Выводы диссертационной работы хорошо обоснованы. Работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных. Результаты исследований А.А. Кушнира прошли широкую апробацию. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, включая 5 статей, 10 тезисов докладов и 1 патент РФ.

Стоит отдельно отметить, что идеи, представленные в диссертационной работе, доведены до конкретного практического воплощения – в приложении имеются акты о внедрении разработанных методик.

Изложенное позволяет сделать вывод о том, что А.А. Кушнир выполнил результативное исследование, относящееся к актуальной области науки.

Наряду с неоспоримыми достоинствами проделанной работы, необходимо отметить некоторые имеющиеся замечания:

1. К полученным данным по изучению кинетики сорбции 4-нитрофенола полимерными сорбентами (раздел 3.2.2.), применены различные, взаимоисключающие модели. Так, например, диффузионная модель Вебера – Морриса предполагает, что скоростьлимитирующей стадией является диффузия и не учитывает, таким образом, взаимодействия сорбата с активными сорбционными центрами, а модели, описывающие такие взаимодействия, напротив, не учитывают диффузионную составляющую. При этом в

работе утверждается, что «сорбция ... лимитируется совместно диффузионной и кинетической стадией». Такой вывод на основании одних и тех же экспериментальных данных, к которым применены взаимоисключающие модели, делать, на мой взгляд, не вполне оправданно. Еще пример: логарифмические уравнения, используемые для аппроксимации экспериментальных данных, приведенных на рис. 3.6. и рис. 3.8б диссертации, математически эквиваленты. При этом в работе они обсуждаются с точки зрения различных процессов – в первом случае внешнедиффузионного транспорта, а во втором – процесса взаимодействия с функциональными группами полимера псевдо-первого порядка. Один из этих двух вариантов рассмотрения, явно, следует исключить.

2. Предположение о том, что степень извлечения нитрофенолов уменьшается при нагревании вследствие гидролитического изменения сорбента, высказанное на стр. 84, находится в противоречии с приведенными далее в работе выкладками по расчету теплоты адсорбции по уравнению Клаузиуса – Клапейрона, поскольку данное уравнение выведено при условии неизменности химического состава и характеристик сорбента.
3. Замечание относится к результатам проверки правильности определения нитрофенолов. Как видно из представленных данных, в очень многих случаях значение введенной концентрации нитрофенолов не попадает в доверительный интервал результатов измерений, а их среднее содержит отрицательную систематическую ошибку, что не дает возможности говорить о хорошей правильности определения. Следовало бы выявить причины наблюдаемой систематической погрешности и учесть их или устранить путем, например, построения градуировочных графиков относительно анализируемого раствора, а не элюата.
4. Для многих экспериментов по проверке правильности при спектрофотометрическом определении (табл. 4.6.) значения введенных концентраций нитрофенолов лежат ниже заявленных пределов определения с учетом концентрирования (табл. 4.5), что методологически не совсем правильно. Так, например, для 4-нитрофенола и 2,5-динитрофенола все значения «введено» ниже заявленных пределов определения. При проверке правильности ТСХ определения (табл. 4.12) значения введенных концентраций нитрофенолов с учетом заявленного коэффициента концентрирования по способу Б, равного 1000, оказываются также ниже соответствующих значений предела определения, равного удвоенному пределу обнаружения, указанным на стр. 113, и не попадают в приведенный там же диапазон линейности. Поэтому результаты проверки правильности по способу Б следует считать не вполне надежными.
5. В работе встречаются опечатки, неточности и не совсем корректные термины и выражения, например, «микроскопия проникающих электронов» вместо «просвечивающая электронная микроскопия»; «диффузионная отражательная спектроскопия» вместо «спектроскопия диффузного отражения»; «сыворотка бычьего альбумина, модифицированного золотыми

наночастицами» вместо «золотые наночастицы, модифицированные бычьим сывороточным альбумином»; в табл. 1.7. обзора литературы, содержащей данные о хроматографическом определении нитрофенолов, вместо названия неподвижной фазы в отдельных случаях указана модель используемого хроматографического оборудования, а значения пределов обнаружения помещены в колонку, озаглавленную «предел определения». Допущены также и некоторые другие неточности.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают положительной оценки диссертации. Диссертационная работа А.А. Кушнера выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа А.А. Кушнера на тему «Исследование сорбционных свойств новых полимеров на основе циклических N-виниламидов и их применение при определении нитрофенолов в водных средах» полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней». Как научно-квалификационная работа – диссертация представляет собой завершённое исследование, а ее автор Кушнер Алексей Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 –аналитическая химия.

Старший научный сотрудник  
кафедры аналитической химии  
Химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
кандидат химических наук  
Апяри Владимир Владимирович

Апяри В.В.

Почтовый адрес:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,  
ГСП-1, МГУ, химический факультет, кафедра  
аналитической химии

Телефон:

+7 (495) 939-46-08

e-mail:

apyari@mail.ru

Подпись Апяри В.В. удостоверяю.

Декан Химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
академик РАН, профессор  
Лунин Валерий Васильевич

Лунин В.В.