

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Тютеревой Юлии Евгеньевны «Генерация активных окислительных $\cdot\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\cdot-}$ радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа в сочетании с персульфат-ионом и их применение для фотодеградациии модельных экотоксикантов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа Тютеревой Юлии Евгеньевны посвящена изучению процессов, протекающих при фотолизе карбоксилатных комплексов железа (III), а также определению эффективности их использования для деградации различных органических загрязнителей. Перед соискателем была поставлена задача по определению квантовых выходов фотолиза и генерации гидроксильных радикалов при возбуждении комплексов трехвалентного железа с некоторыми представителями природных карбоновых кислот, констант скоростей реакций $\cdot\text{OH}$ с целевыми соединениями, а также эффективности применения $\cdot\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\cdot-}$ для фотодеградациии и минерализации экотоксикантов.

Применение карбоксилатных комплексов железа (III) для деградации и минерализации загрязняющих веществ в процессах глубокого окисления является перспективным подходом, поскольку данные комплексы обладают высокой стабильностью при нейтральных значениях pH по сравнению с классическими системами фото-Фентона. В то же время, растущее загрязнение окружающей среды, в частности, повышение концентрации загрязняющих веществ в сточных водах, требует разработки доступных и эффективных методов очистки. Однако, разработка данных технологий невозможна без глубокого понимания природы протекающих процессов. В связи с этим актуальность и практическая значимость диссертационной работы Тютеревой Юлии Евгеньевны, направленной на изучение процессов фотодеградациии экотоксикантов в присутствии карбоксилатных комплексов железа, не вызывает сомнений. Существенную научную значимость работы составляет комплексный подход к изучению фотохимических процессов новых карбоксилатных комплексов железа. Кроме того, разработан новый метод определения квантового выхода образования гидроксильного радикала при фотолизе карбоксилатных комплексов железа; предложена экспресс-методика измерения констант скорости реакции гидроксильного радикала с целевым соединением. Результаты, представленные в диссертационной работе Тютеревой Юлии Евгеньевны создают научную платформу для практического использования фотохимических процессов для очистки сточных вод.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 8 таблиц.

Во **введении** автором обосновывается актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, степень разработанности темы, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту. Указан личный вклад соискателя, даны сведения об апробации работы, научных публикациях, в которых представлены результаты диссертационного исследования.

В **главе 1** (обзор литературы) рассмотрено применение соединений железа и ультрафиолетового излучения в процессах реальной водоочистки; обсуждается применение активных частиц в процессах глубокого окисления, способы их генерации и определение эффективности образования. Также представлена основная информация о фотодеградационных модельных загрязнителях, применяемых в данной диссертационной работе – соединениях органического мышьяка и гербицидах.

Глава 2 посвящена методологическим вопросам. Все методы, использованные автором, описаны подробно. Представлена информация об использованных материалах, методиках проведения экспериментов и приготовления растворов.

В **главе 3** представлены полученные экспериментальные данные, разделенные на 6 параграфов, и их обсуждение. **Первый** параграф посвящён фотохимии цитратных и гликолатных комплексов железа. Методом рН-титрования определена константа равновесия для цитратных комплексов, равная 3.3. Методом концентрационного титрования найдена константа стабильности для гликолатного комплекса, равная 1.55. Показано, что первичным интермедиатом в фотохимии цитратных и гликолатных комплексов железа является долгоживущий радикальный комплекс Fe(II). **Второй** параграф посвящён методике определения квантовых выходов генерации $\bullet\text{OH}$ радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа. Показано, что система на основе оксалатного комплекса железа (III) генерирует $\bullet\text{OH}$ радикал с высоким квантовым выходом (~ 0.25), **Третий** параграф посвящён методике определения констант скорости реакций гидроксильного радикала. Предложен экспресс-метод определения констант скоростей реакций $\bullet\text{OH}$ радикала с использованием дикатиона метилвиологена в качестве селективной ловушки и комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в качестве фотолитического источника радикала. **Четвёртый** параграф посвящён импульсному фотолизу гидроксокомплекса железа (355 нм) и персульфата калия (266 нм) в присутствии пара-арсаниловой кислоты (р-ASA), характерного представителя мышьяксодержащих ветеринарных препаратов. **Пятый**

параграф посвящён стационарному фотолизу (308 нм) оксалатного комплекса железа и персульфата калия в присутствии р-ASA. Определены условия, при которых протекает полная деградация р-ASA и ее ароматических продуктов в присутствии оксалата железа без и с добавками персульфата калия. **Шестой** параграф посвящён деградации и минерализации гербицида триклопир (TRI) в присутствии фотоактивных окислительных добавок. Показано, что фотолиз цитратных комплексов железа при рН 5 в сочетании с персульфатом калия приводит к эффективной минерализации данного гербицида.

Выводы диссертационной работы сформулированы ёмко и соответствуют полученным результатам. Достоверность результатов обеспечивается использованием современного оборудования, согласованностью теоретических представлений и экспериментальных результатов. Автором применен широкий набор методов исследования: стационарный и лазерный импульсный фотолиз, высокоэффективная жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. Положения и выводы диссертационной работы не вызывают сомнений.

Работа соответствует мировому уровню исследований, что подтверждается публикациями в ведущих международных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены в 6 статьях, в 5 из которых соискатель является первым автором, и доложены на 16 конференциях.

При прочтении работы возникло несколько вопросов и комментариев.

1. Можно ли сделать предположение о природе процессов, приводящих к различным значениям k_{OH}^X , полученных в данной работе для пестицидов (табл. 8)? Так, например, данные значения для некоторых соединений различаются на порядок.
2. Было бы полезно провести сравнение полученного значения квантового выхода генерации $\cdot OH$ радикала при фотолизе карбоксилатных комплексов железа, полученного в данной работе (0.25), с альтернативными системами, представленными в литературе.
3. Указано, что концентрация всех гербицидов, за исключением атразина, составляла 100 мкМ. Насколько данное значение приближено к практическому применению процессов деградации гербицидов?
4. Подпись к рис. 18 и некоторым другим: «Прямая линия - это наилучшее линейное соответствие экспериментальных данных». На основании каких параметров данная аппроксимация выбрана наилучшей? Какова ошибка определения интегральной интенсивности (рис. 18) и может ли её учет повлиять на параметры аппроксимации?

5. В диссертации встречается использование терминов, которые сложно отнести к научным: «хорошее соответствие», «соединение исчезает», «лучшая стабильность», «улучшение скорости».
6. Несмотря на общий высокий уровень оформления работы, в тексте диссертации встречается небольшое количество опечаток: «основными проблемой» (стр. 4); «осаждению железа» (стр.17) – вероятно, автор имел в виду гидроксокомплексы железа; «этого частицы» (стр. 20).

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, не оспаривают основные результаты, положения и выводы и не ставят под сомнение квалификацию автора. Считаю, что диссертационная работа «Генерация активных окислительных OH и SO_4^- радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа в сочетании с персульфат-ионом и их применение для фотодегградации модельных экотоксикантов» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, а её автор - Тютерева Юлия Евгеньевна – заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук.

Куренкова Анна Юрьевна

Кандидат химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ»,

Научный сотрудник отдела гетерогенного катализа

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)

Почтовый адрес: Пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

Телефон: +7 (383) 330-87-67

Адрес электронной почты: kurenkova@catalysis.ru

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

14.06.2024  А.Ю. Куренкова

Подпись А.Ю. Куренковой удостоверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН




Ю.В. Дубинин