

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора Гармонова Сергея Юрьевича на кандидатскую диссертацию Цыгулёвой Эльмиры Иршатовны на тему: «Мицеллярно-экстракционное концентрирование и тест-определение фенола и некоторых его производных», представленной в диссертационный совет Д 24.2.392.03 по химическим наукам на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

**Актуальность темы диссертационной работы.** Среди приоритетных направлений в области развития современной аналитической химии можно выделить разработку новых способов концентрирования биологически активных соединений. Вследствие высокой токсичности фенол и его производные относят к группе приоритетных загрязнителей окружающей среды, содержание которых в водах различных типов регламентировано предельно-допустимыми концентрациями (ПДК). Низкие значения ПДК фенолов, необходимость постоянного контроля их содержания в различных экологических объектах обуславливают необходимость использования предварительного концентрирования, которое все чаще осуществляют с применением методологии экстракции «в точке помутнения» (СР-экстракции). Несмотря на интенсивные исследования в этой области, по-прежнему актуальными остаются вопросы поиска и выбора новых мицеллярно-экстракционных систем для количественного извлечения и концентрирования фенолов, новых способов сочетания мицеллярного концентрирования и определения. При этом возрастает интерес к простым и экономичным методам концентрирования аналитов в сочетании с чувствительными и доступными методами их определения. Актуальной остается и разработка тест-методов определения фенолов, позволяющих при благоприятных условиях осуществлять скрининг этих соединений в водах и тем самым уменьшать объем рутинных анализов.

Диссертационная работа Э.И. Цыгулёвой представляет собой логичное продолжение ряда научных исследований, выполняемых в ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» на кафедре аналитической химии под руководством профессора С.Ю. Доронина в русле развития современных подходов по концентрированию аналитов при использовании организованных сред ПАВ.

В связи с вышесказанным разработку способов мицеллярно-экстракционного концентрирования окрашенных производных фенола и его некоторых замещенных для спектрофотометрического и тест-определения определяют высокую **актуальность** диссертационной работы Э.И. Цыгулёвой.

**Новизна исследования и полученных результатов.** Научная новизна представленной работы определяется тем, что в ней впервые предложено концентрирование мицеллярно-насыщенными фазами неионных



поверхностно-активных веществ (нПАВ) окрашенных производных фенола и некоторых его замещенных с последующим их тест-определением на уровне долей ПДК, а также определение близких по свойствам фенолов (1- и 2-нафтолов) путем применения двух хромофорных реакций их дериватизации и последующего использования геометрических профилей лепестковых диаграмм. При этом найдены способы повышения эффективности мицеллярно-экстракционного концентрирования, основанные на предварительной дериватизации аналитов реакциями с 4-аминоантипирином, 4-нитрофенилдиазонием, реактивом Фолина-Чокальтеу (ФЧ) в присутствии неорганических высаливателей. Весьма успешно реализовано сочетание мицеллярно-экстракционного концентрирования исследованных фенолов жидкими фазами неионных и катионных ПАВ с их последующим тест-определением с применением колориметрии окрашенных зон мицеллярных фаз и математической обработки данных.

Полученные диссертантом результаты убедительно свидетельствуют о том, что поставленные задачи были успешно решены.

**Практическая значимость работы** определяется тем, что в ней продемонстрирована возможность и разработаны методики отдельного или суммарного спектрофотометрического и колориметрического определения фенолов с предварительным концентрированием их дериватов в мицеллярно-насыщенные фазы ПАВ на уровне ПДК и ниже.

Предложенные в диссертации методические подходы могут быть использованы для экологического мониторинга фенола и его производных в объектах окружающей среды, особенно в водных средах различных типов, а также рекомендованы для использования в аналитических лабораториях по контролю качества объектов окружающей среды и химико-токсикологического анализа.

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертационная работа изложена на 140 страницах текста, содержит 81 рисунок и 26 таблиц и состоит из введения, 5 глав, включая обзор литературы, экспериментальную часть и 3 главы, где излагаются и обсуждаются основные полученные в работе результаты, а также заключения и списка литературы (109 наименований). Приведенные в работе сведения позволяют детально воспроизвести полученные результаты. Сами результаты грамотно и полно обсуждены с привлечением специальных знаний из области аналитической химии и других областей химии.

Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации и полученные в ней результаты.

В первой главе представлен подробный и критический обзор литературных данных, рассмотрены и обобщены способы безэкстракционного определения фенолов, а также их СР-концентрирования с последующим определением в различных объектах.



Во второй части приведен обзор данных литературы по определению интегральных характеристик фенолов в водах. В диссертационной работе тщательно изложены методы исследования и техника эксперимента (глава 2). Подробно описаны применённые автором исходные реактивы, материалы и их квалификация по степени чистоты и основные физико-химические параметры. На высоком профессиональном уровне описаны аппаратура и техника измерений.

В третьей главе представлено спектрофотометрическое и цветиметрическое изучение реакций производных фенола (резорцина, флороглюцина, тимола, 1-, 2-нафтолов) с органическими и неорганическими реагентами в водной среде. Исследованы реакции: азосочетания и диазотирования, окислительной конденсации, а также реакция с реактивом ФЧ. Дана сравнительная оценка некоторых метрологических характеристик исследуемых систем. Предложен подход, основанный на предварительном концентрировании аналитических форм фенолов водно-мицелярными фазами ПАВ.

В четвертой главе приведены результаты концентрирования окрашенных производных исследуемых фенолов в мицелярно-насыщенные фазы нПАВ и их комбинации с кПАВ в политермическом и изотермическом режимах. Оптимизированы условия получения мицелярно-насыщенных фаз неионных ПАВ (их смесей с катионными ПАВ) в присутствии реагентов и аналитов, высаливателей. Предложены мицелярно-насыщенные фазы неионных (Тритон X-110, ОП-10, Тритон X-114, Бридж-35) и катионных (цетилтриметиламмония хлорид) ПАВ для мицелярной экстракции аналитических форм исследованных фенолов, образованных реакциями с 4-аминоантипирином, 4-нитрофенилдиазонием, реактивом ФЧ в присутствии неорганических высаливателей. Полученные количественные характеристики для мицелярной экстракции фенолов, позволили разработать методики их цветиметрического и спектрофотометрического определения на уровне десятых и сотых долей ПДК.

Пятая глава посвящена практическому применению установленных закономерностей мицелярно-экстракционного концентрирования аналитических форм фенолов для разработки методик спектрофотометрического и цветиметрического определения в водных объектах. Проведенные исследования показали перспективность применения в анализе водных сред разбавленных растворов нелетучих, малотоксичных нПАВ (их смесей с кПАВ) для концентрирования фенолов по методологии СР-экстракции или в присутствии высаливателей (вариант АТРС-экстракции).

В заключении обсуждается соответствие полученных результатов ранее поставленным задачам, намечены перспективы дальнейших исследований.

**Достоверность результатов диссертации** подтверждена применением современных методов исследования (электронная микроскопия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, цветиметрия), приведенным большим набором статистических экспериментальных данных, а также



согласованностью полученных результатов между собой и с данными литературы.

Представленные в диссертационной работе результаты исследований прошли широкую апробацию на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 5 публикациях в журналах, рекомендуемых ВАК, и 8 тезисах докладов на престижных профильных конференциях.

Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, научные статьи, опубликованные соискателем, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации.

**Замечания по содержанию и оформлению работы.** Возражений принципиального характера к диссертационной работе не имеется. Однако к числу замечаний и пожеланий можно отнести следующее:

1. На с. 116-118 приведено описание референтного способа для суммарного и отдельного определения 1- и 2-нафтолов при использовании метода обращенно-фазной ВЭЖХ. Однако, если эта методика разработана автором, то следовало бы привести ее валидационные параметры, характеризующие как пригодность хроматографической системы, так и параметры специфичности, прецизионности и робастности.

2. Поскольку в диссертационной работе разработаны способы экстракционно-спектрофотометрического, цветиметрического и тест-определения различных производных фенолов, которые весьма перспективны для дальнейшего внедрения в практику анализа водных сред, то хотелось бы видеть оценку интерферирующего влияния различных компонентов, которые могут содержаться в различных типах вод и способных оказать влияние на результаты аналитических определений.

3. На мой взгляд, в разделе 2.2 излишне подробно описано приготовление отдельных растворов.

4. При представлении градуировочных зависимостей коэффициент корреляции следовало бы указывать с большей точностью.

5. В диссертации встречаются неудачно сформулированные выражения и опечатки, а также единичные отклонения от правил оформления библиографических источников (с.79, 81, 83, 140).

Следует при этом подчеркнуть, что сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Э.И. Цыгулёвой и не снижают ее научной и прикладной значимости. Результаты диссертационного исследования представляют интерес для специалистов, выполняющих исследования в области аналитической химии и занимающихся проблемами экологического мониторинга объектов окружающей среды, а также в учебных курсах по аналитической химии, методам разделения и концентрирования, гибридным методам анализа.

Таким образом, диссертационная работа Цыгулёвой Эльмиры Иршатовны является законченной научно-квалификационной работой, в



которой содержится решение важной научной задачи, имеющей значение для развития аналитической химии. Диссертация соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Цыгулёва Эльмира Иршатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

### Официальный оппонент

Профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, доктор химических наук, профессор



Гармонов Сергей Юрьевич

Почтовый адрес:

420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

Тел.: 8(843) 231-89-10

E-mail: GarmonovSYu@corp.knrtu.ru

Подпись *Гармонов С.Ю.*

---

удостоверяю.  
Начальник отдела  
кадрового делопроизводства  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

---

*А.Р. Уренцова*

« 12 » 20

