

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Цыгулёвой Эльмиры Иршатовны

«Мицеллярно-экстракционное концентрирование и тест-определение фенола и некоторых его производных», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

В настоящее время развитие аналитических методов в значительной степени опирается на концепцию «зеленой» химии, в соответствии с которой разработка и усовершенствование аналитических методик должны быть направлены на сокращение или исключение использования опасных для окружающей среды и здоровья человека химикатов, уменьшения образования отходов и потребления энергии, с одновременным сохранением высокого уровня чувствительности, точности и достоверности результатов анализа. В этой связи особое внимание химиков-аналитиков уделяется пробоподготовке и выбору метода анализа. Современный метод экстракции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) в сочетании со спектрофотометрическим или тест-определением соответствует критериям экологической безопасности и экономической эффективности.

Представляют также интерес аналитические решения, в которых измерение и обработку аналитического сигнала проводят с помощью цифровых технологий. Соответствующие методики, не требующие дорогостоящего оборудования и квалифицированного персонала, позволяют проводить анализ непосредственно «на месте» или в лабораторных условиях с минимальными затратами. Это особенно важно при проведении эколого-химического мониторинга приоритетных загрязнителей, к которым относится фенол и некоторые его производные. В связи с этим, **актуальность избранной темы** диссертационной работы Цыгулёвой Эльмиры Иршатовны, состоящая в разработке способов мицеллярно-экстракционного концентрирования производных фенола и его некоторых замещенных для спектрофотометрического и тест-определения, не вызывает сомнения.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, методология экстракции «в точке помутнения» мицеллярно-насыщенными фазами неионных ПАВ (нПАВ) и их смесей с катионными ПАВ (кПАВ) предложена для концентрирования фенола и некоторых его замещенных в форме продуктов их взаимодействия с различными реагентами (4-аминоантипирином, 4-нитрофенилдиазонием и реактивом Фолина-Чокальтеу (ФЧ)) с последующим спектрофотометрическим и цветометрическим определением. Предложены тест-средства для колориметрического определения фенола, резорцина, флороглюцина, тимола, 1- и 2-нафтолов в водной среде на уровне десятых и сотых долей ПДК с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием и математической обработкой цветометрических данных.

Практическая значимость работы состоит в предложенном подходе понижения предела обнаружения и расширения диапазона определяемых содержаний фенолов, основанном на сочетании мицеллярно-экстракционного концентрирования и цветометрического определения аналитов непосредственно в фазе экстрагента. На основании проведенных исследований предложены новые способы тест-определения фенолов в природных водах и в лекарственных препаратах.

Теоретические исследования соискателя были направлены на изучение влияния природы и концентрации ПАВ, высаливателей, кислотности среды на фазообразование в экстракционных системах в политермическом и изотермическом режимах. Установлены закономерности экстракции аналитических форм фенолов для систем на основе четырех нПАВ (Тритон X-110, ОП-10, Тритон X-114, Бридж-35) и их смесей с кПАВ (цетилтриметиламмония хлорид) при варьировании кислотности среды, концентрации реактантов, высаливателей (NaOH, NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄) и этилового спирта.

Диссертация Цыгулёвой Э. И., имеющая традиционную структуру, изложена на 140 страницах и включает введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть с описанием объектов и методов исследования (глава 2), основные, полученные в работе результаты, и их обсуждение (глава 3-5), выводы, список цитируемой литературы (109 источников), содержит 26 таблиц и 81 рисунок, список сокращений.

Во введении обосновывается актуальность и значимость выбранного направления исследований, сформулированы цель и задачи работы, отражена научная новизна, практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы.

Обзор литературы, представленный **в первой главе**, отражает уровень развития научных исследований в области анализа объектов, содержащих фенол и его производные. Актуальность разработки методик концентрирования фенольных соединений, обусловлена тем, что существующие способы пробоподготовки трудоемки, многостадийны, предполагают использование органических растворителей. Сочетание «зеленых» экстракционных систем на основе ПАВ с различными хроматографическими методами требует дорогостоящих хроматографов, расходных материалов и реактивов, высококвалифицированных специалистов. Практически отсутствуют работы, посвященные разработкам простых в исполнении, недорогих, чувствительных и селективных методик определения, сочетающихся с эффективным концентрированием фенольных соединений из различных объектов.

Во второй главе диссертации приведены используемые в работе химические реактивы, посуда, вспомогательное и основное оборудование. Представлены методики приготовления растворов и методы исследования.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты спектрофотометрического изучения взаимодействия фенола и его 5 производных (резорцин, флороглюцин, тимол, 1- и 2-нафтолов) в водной среде с различными реагентами: 4-аминоантипирином, 4-нитрофенилдиазонием и реактивом ФЧ. Показаны возможности и ограничения спектрофотометрического и колориметрического определения фенолов в водной среде в оптимальных для каждой реакции условиях.

Результаты исследований по применению экстракционных систем на основе нПАВ для концентрирования продуктов взаимодействия фенолов с различными реагентами приведены **в четвертой главе**. Показаны особенности фазового расслоения водных растворов нПАВ при различных индуцирующих факторах: температура, неорганические высаливатели, рН. Изучено влияние природы и концентрации ПАВ, добавок электролитов и этанола на эффективность экстракции аналитических форм фенола в поли- и изотермическом режимах. Установлены оптимальные условия практически полного однократного извлечения фенолов из водных растворов ($R > 97\%$). Показано, что регистрацию аналитического сигнала можно проводить непосредственно в реакционном

сосуде без разделения фаз с помощью фотокамер цифровых регистрирующих устройств (смартфонов, фотоаппаратов), что позволяет снизить предел обнаружения почти на 2 порядка.

В пятой главе приведены результаты практического применения экстракционных систем для спектрофотометрического и цветиметрического определения индивидуальных фенолов в модельных растворах и лекарственном препарате «Резорцинол». Представляет интерес разработанный цветиметрический способ определения изомерных нафтолов в водных растворах при совместном присутствии с применением двух хромофорных реакций и лепестковых диаграмм. Следует отметить, что предложенные простые и экспрессные методики, характеризуются широким диапазоном концентраций, низким пределом обнаружения и погрешностью определения, не превышающей 12%.

Достоверность полученных в диссертации Цыгулёвой Э. И. результатов не вызывает сомнений, поскольку они не противоречат современным представлениям о свойствах и методах исследования экстракционных систем на основе нПАВ, способах обработки аналитического сигнала, согласуются с известными данными литературы. Кроме того, в работе использовано современное физико-химическое оборудование, результаты аналитических измерений статистически обработаны, оценена правильность методик.

Результаты диссертационной работы Цыгулёвой Э. И. прошли очень хорошую апробацию. По материалам исследования опубликовано 23 работы, в том числе 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК. Основные результаты представлены и обсуждены на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Немаловажным **достоинством** диссертационного исследования Цыгулёвой Э. И. является сравнительный анализ экстракционных систем, аналитических реакций фенолов, методов регистрации аналитического сигнала, что позволяет оценить картину тщательно продуманного эксперимента. Несмотря на то, что были выбраны известные и широко применяемые методы и реагенты, полученные результаты имеют большие перспективы с точки зрения экологической безопасности и экономической эффективности. Это убедительно показано на возможности суммарного определения токсичных фенолов «in site» с помощью предложенного компаратора.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В обзоре литературы обобщены данные о «безэкстракционных методах идентификации и количественного определения фенолов» (табл. 1.1, 14-16 стр., диссер.). Что подразумевается под «безэкстракционными методами»? В обзоре не упомянуты нормативные документы по определению фенолов в водных объектах, например, РД 52.24.480-2022. Какие методы определения и пробоподготовки рекомендуются?

2. При применении цветиметрии важным является использование оборудования, с помощью которого производится регистрация аналитического сигнала: цифровой фотоаппарат, камера смартфона, специальные боксы, мощность осветительных ламп и т.д. В работе указаны разные регистрирующие устройства без указания технических характеристик оптических систем: цифровой фотоаппарат «Samsung A8+» (41 стр., диссер.), цифровой фотоаппарат Iphone 11 (62 стр., 84 стр., диссер.), цифровой

фотоаппарат Huawei Y8p (82 стр., диссер.), камера Apple Phone 13 Pro Max (47 стр., диссер.). Остается не ясным, как коррелируют результаты, полученные разными устройствами? Почему для определения резорцина указываются дополнительные параметры регистрации аналитического сигнала (121 стр., диссер.)? Является ли конструкция предложенного для фотографирования бокса оригинальной?

3. При проведении исследований методом спектрофотометрии необходимо учитывать, что погрешность измерения оптической плотности растворов минимальна в диапазоне 0,2-1,2. На приведенных в диссертации спектрах поглощения оптическая плотность для некоторых систем значительно ниже 0,2 (рис. 3.10, 63 стр., рис. 3.11, 64 стр., рис. 3.12, 65 стр., рис. 4.20, 85 стр., рис. 5.2, 105-106 стр.). Каким образом устанавливали диапазон определяемых содержаний для спектрофотометрического определения для систем II и III (табл. 3.2, 67-68 стр. дисс.)?

4. Некоторые проведенные исследования кажутся избыточными и не влияют на ключевые результаты исследования. Не совсем понятно, с какой целью спектрофотометрически исследовали протолитические равновесия применяемых реагентов и как это использовали для дальнейших исследований? Для чего проведены кинетические исследования реакции азосочетания с дифениламином, определен радиус коллоидных частиц методом спектра мутности, о котором не упоминается в экспериментальной части (58-61 стр., диссер.)?

5. Температура помутнения оксиэтилированных ПАВ является их важной физико-химической характеристикой. В диссертации данные о температуре помутнения противоречивы. Так для водных растворов ОП-10 в табл. 2.1 (40 стр.) и табл. 4.3 (74 стр.) и рис. 4.6 (75 стр.) она составляет 80-90°C, а на рис. 4.1 (71 стр.), рис. 4.3 (73 стр.), рис. 4.5 (76 стр.) находится в диапазоне от 40 до 45 °С. На рис. 4.5 (75 стр.), на котором показана зависимость температуры помутнения ОП-10 от концентрации солей температура помутнения выше 50 °С. С чем связано такие расхождения данных? Также из рис.4.5 не понятно, как сделан вывод о лучшей высаливающей способности карбоната натрия?

6. Замечания по применяемым реактивам и оборудованию. В экспериментальной части не приведены сведения о некоторых соединениях, которые применялись в работе (например, Бридж 35, Магнезон I, NaOH). Не везде указаны степень чистоты используемых реактивов (41 стр., диссер.). Для приготовления растворов указаны навески, взятые с различной точностью взвешивания. Информацию о применяемых ПАВ целесообразно было бы разместить в одном разделе (табл. 4.1, 70 стр., диссер.). Методики стандартизации NaOH, HCl, NaNO₂ известны, достаточно было бы только привести ссылку на методики, приведенные в соответствующих источниках (45-46 стр., диссер.)?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы. Полученные результаты могут найти применение при проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Приволжском федеральном университете (г. Казань), Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по аналитической химии. Важно отметить, что предложенные варианты применения цифровых технологий обработки аналитического сигнала в сочетании с

простыми и экологически безопасными экстрагентами будут полезны и востребованы специалистами эколого-химических лабораторий с большим объемом рутинных измерений и для внелабораторного анализа.

По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Цыгулёвой Э. И. на тему «**Мицеллярно-экстракционное концентрирование и тест-определение фенола и некоторых его производных**» отвечает требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24. 09.2013 № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития экстракционного метода и создания новых чувствительных экспрессных методик определения фенолов, а ее автор, Цыгулёва Эльмира Иршатовна **заслуживает присуждения** ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность – 02.00.02 – аналитическая химия),
доцент кафедры общей, биоорганической и фармацевтической химии, доцент
ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского
Минздрава России

«06» 09 2024 г.

Шестопалова Наталия Борисовна

Подпись Шестопаловой Н.Б. заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского
Минздрава России

Липатова Т.Е.

тел. раб.: +7(8452) 39-49-13

тел. моб.: +7-903-381-69-06

e-mail: shestopalovanb@yandex.ru

410012, г. Саратов, ул. Кутякова И.С., 109

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
медицинский университет имени В.И. Разумовского»

Министерства здравоохранения Российской Федерации

