

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский  
государственный университет»



С. В. Микушев

2024 г.

### Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» о научно-практической ценности диссертации 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.** В настоящее время фенольные соединения – обширный класс органических веществ, которые часто встречаются в объектах окружающей среды, широко применяются в промышленности; известны как биологически активные компоненты, входящие в состав большого числа растений, биологически активных добавок. Разработка простых в исполнении, недорогих, чувствительных и селективных аналитических способов определения фенолов в разных объектах анализа остается **актуальной** аналитической задачей.

Кроме того, **актуальной** аналитической задачей является концентрирование аналитов из анализируемых проб, т.к. уровень содержаний

фенолов, необходимый для их надежного контроля в различных объектах, находится в области следовых концентраций. В этом плане жидкостно-жидкостная экстракция еще не исчерпала своих возможностей для усовершенствования технических и экономических характеристик для концентрирования веществ по методологии экстракции на основе «точки помутнения» или в присутствии высаливателей. Такие варианты применимы для концентрирования аналитов как неорганической, так и органической природы с высокими значениями степеней извлечения. Развитие и совершенствование указанных способов концентрирования фенолов системами на основе неионных ПАВ, их смесей с ионными ПАВ также *актуально* для разработки способов их определения.

*Общая характеристика работы. Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.*

Диссертационная работа Цыгулёвой Э.И. выполнена на кафедре аналитической химии и химической экологии в институте химии ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 3 глав обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 140 стр., содержит 81 рисунок, 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 109 библиографических ссылок.

Диссертация представляет собой логично сформатированное, завершенное научное исследование, посвященное научному обоснованию и разработке способов мицеллярно-экстракционного концентрирования окрашенных производных фенола и его некоторых замещенных для спектрофотометрического и тест-определения. Диссертационная работа и автореферат оформлены в соответствии с требованиями, предъявляемыми к рукописям диссертационных работ и авторефератов. Автореферат соответствует основным положениям диссертации.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, практическая

значимость, основные результаты, представленные к защите. **В первой главе** приведен обзор данных литературы по способам определения фенолов в различных объектах в безэкстракционном и экстракционном вариантах, а также представлены примеры определения интегральных характеристик в водах. **Во второй главе** представлены объекты исследования, применяемые в работе реактивы, оборудование, а также методики проводимых исследований. **В третьей главе** приведены результаты исследования реакции фенола и его замещенных с 4-нитрофенилдиазонием, реактивом Фолина-Чокальтеу (ФЧ), 4-аминоантипирином в водной среде спектрофотометрическим и цветометрическим методами. Приведено сравнение метрологических характеристик таких систем, показаны недостатки и нецелесообразность их применения в отсутствие органических растворителей или организованных сред ПАВ. **В четвертой главе** для разработки *тест*-вариантов подобраны условия раздельного и суммарного колориметрического определения исследуемых производных фенола в жидких средах ПАВ, основанных на математической обработке цифровых изображений окрашенных зон мицеллярных фаз. Приведены количественные характеристики экстракции. **В пятой главе** рассматривается практическое применение выявленных закономерностей мицеллярно-экстракционного концентрирования аналитических форм фенолов для создания методик спектрофотометрического и цветометрического анализа в водных объектах. **В заключении** анализируется соотношение полученных результатов с ранее сформулированными задачами, а также обозначены перспективы дальнейших исследований.

Результаты работы изложены в 23 печатных работах, в том числе 5 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК. Результаты диссертации широко доложены на профильных научных конференциях, опубликованы 8 тезисов докладов международных и Всероссийских конференций. Вышеизложенное позволяет подтвердить, что основные результаты диссертации опубликованы.

*Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.* Наиболее значимые результаты получены при изучении закономерностей мицеллярно-экстракционного концентрирования аналитов при варьировании рН, концентрации реактантов, высаливателей и органических растворителей. Рассчитаны основные количественные характеристики экстракции (степень извлечения, коэффициент распределения), предложены мицеллярно-насыщенные фазы неионных (Тритон Х-110, ОП-10, Тритон Х-114, Бридж-35) и катионных (цетилтриметиламмония хлорид) ПАВ для экстракции аналитических форм фенолов, образованных реакциями с 4-аминоантипирином, 4-нитрофенилдиазонием, реактивом ФЧ в присутствии неорганических высаливателей. Разработаны оригинальные способы мицеллярно-экстракционного концентрирования фенола, резорцина, флороглюцина, тимола, 1-, 2-нафтолов жидкими фазами неионных и катионных ПАВ. Предложены тест-средства (мицеллярные фазы нПАВ) для колориметрического определения фенолов на уровне десятых и сотых долей ПДК с применением цифровых технологий. Разработан способ цветометрического определения близких по свойствам фенолов (1- и 2-нафтолов) путем проведения двух хромофорных реакций с последующей дериватизацией и построением геометрических профилей лепестковых диаграмм. Показана возможность разделения близких фенольных гомологов в их смесях по величине коэффициента близости векторных массивов  $\epsilon$  и независимым хроматографическим методом.

*Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов.* Мицеллярно-насыщенные фазы нПАВ и их смеси с кПАВ могут быть применены в качестве эффективных экстрагентов окрашенных производных фенола и его некоторых замещенных как альтернатива классическим токсичным растворителям. Сочетание предварительного концентрирования окрашенных аналитических форм фенола

(и его некоторых замещенных) мицеллярными экстракционными системами с последующим тест-определением позволило проводить экспресс-оценку фенолов в природных и питьевых водах на уровне сотых долей ПДК с удовлетворительной точностью.

Предложенные способы позволяют проводить как суммарное, так и раздельное определение фенолов и некоторых их производных на уровне долей ПДК и ниже.

*Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений* базируется на применении современных инструментальных методов исследований. Полученные зависимости проверены на адекватность протестированными пакетами программ по математико-статистической обработке данных. Все научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в диссертации, обоснованы теоретически и подтверждены экспериментальными исследованиями, соответствующей статистической их проработкой, при этом они не противоречат результатам исследований, опубликованных в научной литературе. Основные положения, выводы и рекомендации апробированы и одобрены при выступлениях диссертанта на научных конференциях. Общие выводы, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований.

*Общие замечания.* Научно-квалификационная работа Цыгулёвой Эльмиры Иршатовны заслуживает самой высокой оценки, вместе с тем, следует обратить внимание автора на ряд нижеприведенных замечаний:

1. В работе рассматривается дериватизация фенолов (стр. 62), основанная на реакции окислительной конденсации аналитов с 4-аминоантипирином. Известно, что не все фенольные соединения могут вступать в подобные реакции. Следовало бы обосновать выбор аналитов, изученных в разделе 3.3 на стр. 62;
2. Для экспериментальных данных, представленных в форме графических зависимостей, не указан разброс полученных

результатов. Можно сделать вывод, что в диссертации представлены результаты единичных измерений;

3. Не для всех графических зависимостей представлены условия эксперимента (концентрации аналита и реагентов и прочие);
4. В работе изучена возможность формирования фаз нПАВ в присутствии этанола (стр. 76). Следовало бы обсудить механизм мицеллярной микроэкстракции в присутствии спирта.
5. Какие вещества могут оказывать мешающее влияние при определении фенолов по реакции диазотирования 4-нитроанилина? Как устранялось их влияние при анализе реальных объектов?

Отмеченные недостатки и замечания не оказывают существенного влияния на основные теоретические и практические результаты диссертации.

### **Заключение**

Диссертационная работа Цыгулёвой Эльмиры Иршатовны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной задачи, имеющей существенное значение для аналитического контроля загрязнителей, в частности различных фенолов, с применением хроматографических и оптических методов анализа и для аналитической химии в целом. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Цыгулёвой Эльмиры Иршатовны соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (протокол № 43/6/1-02-7 от «10» сентября 2024 года).

Отзыв подготовил профессор кафедры аналитической химии, д-р хим. наук, профессор РАН

Булатов А.В.

Зав. кафедрой аналитической химии, д-р хим. наук, профессор

Ермаков С.С.

Почтовый адрес:

Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ. Тел. (812) 4286833. E-mail: s.ermakov@spbu.ru



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.

Телефон (812) 328-97-01

E-mail: [spbu@spbu.ru](mailto:spbu@spbu.ru)