

государственный университет»



«11» ноября 2014 г.

ведущей организации на диссертацию Кузиванова Ивана Михайловича по теме: "Газохроматографическое определение метилзамещенных фенолов в водных средах в виде их иодпроизводных", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - "Аналитическая химия"

Актуальность темы диссертационной работы И.М. Кузиванова определяется тем, что фенол и его гомологи относятся к наиболее распространенным органическим загрязнителям различных водных объектов. Их основными источниками считают выбросы предприятий деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, однако соединения этого класса могут обнаруживаться и в качестве «естественного» фона за счет деструкции органических веществ почвы и лигнина. Эффективный контроль степени загрязнений водоемов фенолом и его гомологами требует достижения уникально низких пределов определения, а именно на уровне 0.1-0.01 мг/л и менее. При этом желательно, чтобы методики анализа, базирующиеся на полученных результатах, не были чрезмерно сложными, что позволит их внедрить и использовать в лабораториях с различными уровнями оснащенности аналитическим оборудованием.

Цель рассматриваемой диссертационной **работы** состояла в разработке оригинальных подходов к определению метилзамещенных фенолов в водных средах, основанных на новых принципах получения производных этих аналитов для последующего экстракционного концентрирования и газохроматографического анализа с селективным детектированием. Для достижения указанной цели, прежде всего, было необходимо выбрать тип аналитических производных. Большинство известных в настоящее время процессов дериватизации предполагает получение производных путем замещения наиболее подвижных атомов водорода функциональных групп. Принципиальным решением автора представляется отказ от этой концепции в пользу электрофильного замещения атомов водорода арильных фрагментов молекул атомами йода. Возможно, что процессы хлорирования или бромирования оказались бы более простыми в практической реализации, но именно йодирование позволило достичь требуемых низких пределов обнаружения, в 10-100 раз меньших значений ПДК фенолов для водных сред.

В работе охарактеризовано несколько йодирующих систем, компоненты которых (прежде всего, простейшие аминокислоты) позволяют регулировать окислительную активность молекулярного йода и уменьшить вклад дополнительного окисления образующихся йодпроизводных и других побочных реакций. Логично выглядит использование микрожидкостной экстракции при фазовых отношениях $\sim 1-2 \times 10^3$, что позволяет автору классифицировать эту операцию как стадию дополнительного экстракционного концентрирования.

Научная новизна полученных результатов полностью согласуется с целями работы и заключается в следующем:

1. Предложен новый оригинальный подход к получению гидрофобных производных фенола и его метилзамещенных гомологов в водных средах с целью повышения степени их жидкость-жидкостной экстракции и, в результате, снижению пределов обнаружения

2. Показано, что получение гидрофобных производных определяемых аналитов позволяет использовать гидрофобные растворители для их экстракции, что дает возможность их последующей вторичной дериватизации с замещением активных атомов водорода гидроксильных групп. Автор работы характеризует семь различных аналитических форм определяемых аналитов: собственно продукты йодирования, их трифторацетаты, пентафторпропионаты, гептафторбутираты, пентафторбензоаты, триметилсилильные и *трет*-бутилдиметилсилильные производные.

3. Детально охарактеризованы условия получения йодпроизводных фенолов в водных растворах; соответствующий раздел 2.1.1. изложен на 18 страницах текста. Рассмотрены возможности использования аммиачного и боратного буферных растворов, а также растворов, содержащих такие аминокислоты как глицин и аланин, для повышения степени конверсии исходных фенолов в их йодпроизводные.

4. С другой стороны, использование таких хроматографических инвариантов как индексы удерживания позволило максимально лаконично, но без потери информативности, изложить разделы, посвященные идентификации как йодпроизводных метилфенолов, так и их различных вторичных производных по гидроксильным группам.

5. Установлено, что переход от анализа непосредственно фенолов к анализу их йодпроизводных позволяет на 2-3 порядка повысить чувствительность детектора электронного захвата к этим аналитам. Дальнейшее превращение йодированных фенолов в их трифторацетильные эфиры увеличивает различия в чувствительности до 3-4 порядков.

Научная значимость результатов данной работы состоит, прежде всего, в новом концептуальном подходе к определению следов органических токсикантов (на примере фенолов) в водных средах. Если в «традиционном» дизайне аналитических методик стадия экстракции предшествует стадии получения производных определяемых аналитов, то в рассматриваемом

случае использован их «инвертированный» порядок. Это позволяет получать гидрофобные производные фенолов непосредственно в водных растворах и существенно повысить степень их экстракции неполярными органическими растворителями. Фактически, в работе впервые выявлен и охарактеризован новый тип производных фенола и его гомологов – продукты электрофильного замещения атомов водорода ароматического ядра атомами йода. Показано, что такие производные обладают хорошими хроматографическими параметрами, причем для них сохраняется возможность вторичной дериватизации по атомам водорода гидроксильных групп. Одно из назначений такой процедуры – дальнейшая оптимизация хроматографического разделения производных аналитов с использованием стандартных капиллярных колонок с неполярными неподвижными фазами.

Подтверждено, что набор образующихся йодпроизводных однозначно соответствует набору исходных фенолов, то есть процедура дериватизации не приводит к потере информации о составе исходных образцов. Автор работы отмечает, что йодзамещенные фенолы (включая полийодпроизводные) обладают хорошими масс-спектрометрическими характеристиками: сигналы молекулярных ионов максимальны в спектрах почти всех соединений этого класса.

Практическая значимость полученных результатов конкретно охарактеризована самим автором работы в ее автореферате. На основе проведенных исследований разработана методика количественного анализа «Вода питьевая, природная, сточная, атмосферные осадки и снежный покров. Методика измерения массовой концентрации метилфенолов методом капиллярной газовой хроматографии». Разработанные способы определения метилфенолов применены для анализа вод из различных районов Республики Коми и внедрены в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Материалы диссертационной работы использованы при разработке методических рекомендаций к практическим работам и чтении лекций по дисциплинам «Хроматография» и «Инструментальные методы

анализа» на кафедре химии Института естественных наук ФГБОУ ВПО «Сыктывкарский государственный университет».

Достоверность результатов диссертационной работы И.М. Кузиванова подтверждается применением современных инструментальных методов анализа (хромато-масс-спектрометрия) и корректным представлением и интерпретацией аналитических параметров. Показано, что при идентификации получаемых производных различия в их газохроматографических индексах удерживания превышают стандартные отклонения самих значений индексов и, следовательно, являются статистически значимыми. Необходимая химическая селективность реакций подтверждена на примерах всех выбранных аналитов.

Результаты работы представляют интерес для таких учебных организаций как Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург), и других.

Публикации в журналах из списка рекомендованных ВАК, представительно отражают содержание диссертации. По материалам диссертации получен патент РФ.

Из замечаний и вопросов по диссертационной работе можно отметить следующее:

1. Хорошо известно, что сточные воды предприятий целлюлозно-бумажной промышленности помимо фенолов могут содержать большое число соединений родственной химической природы, например полифенолы (резорцин, пирогаллол, флороглюцин и др.), эфиры фенолов (анизол, гваякол, вератрол и др.), замещенные бензойные кислоты (салициловая, гентизиновая и др.). Можно ли оценить возможность распространения предложенного автором варианта определений на соединения таких классов? Может ли помешать присутствие в водных пробах значительных количеств сильных

восстановителей, реагирующих с йодом и, тем самым, делающих невозможным протекание реакции дериватизации?

2. Можно ли ожидать появления иных продуктов реакции при определении фенола и его гомологов в морской воде, содержащей значительные количества анионов Cl^- ? Нужна ли в этом случае дополнительная подготовка проб?

3. Насколько целесообразно при оптимизации условий газохроматографических измерений (стр. 31-34) характеризовать зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя в соответствии с уравнением Голя (приведено на стр. 32)? По мнению авторов отзыва и так достаточно хорошо известно, что для колонок с внутренним диаметром 0.2-0.3 мм оптимальная линейная скорость газа-носителя составляет около 20 см/с.

4. Формулы в тексте диссертации не пронумерованы, а нумерация рисунков и таблиц – сплошная по всем главам. Не соблюдена номенклатура по хроматографии. Так, коэффициент распределения и концентрацию производных фенола в органическом растворителе и воде автор обозначает символом " D ", вместо общепринятого K_c . В отдельных случаях это создает некоторые сложности при чтении.

Перечисленные замечания и вопросы носят рекомендательный характер и могут быть учтены автором в дальнейшей работе по теме исследования.

Заключение

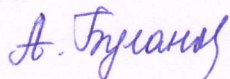
Работа представляет собой оригинальное исследование и выполнена автором самостоятельно на высоком научном уровне. Диссертация написана в хорошем стиле и содержит достаточное количество исходных данных, пояснений, рисунков, примеров и вычислений. Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате, который полностью соответствует основному содержанию диссертации. Диссертация отражает

результаты завершенной научно-исследовательской работы, выполненной на актуальную тему и соответствует, на наш взгляд, пункту 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Кузиванов Иван Михайлович, заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - "Аналитическая химия".

Отзыв по диссертационной работе и автореферату Кузиванова И.М. "Газохроматографическое определение метилзамещенных фенолов в водных средах в виде их иодпроизводных" рассмотрен и одобрен на научном семинаре кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного университета 11 ноября 2014 г. (протокол № 4).

Отзыв составлен:

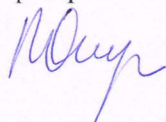
Доктор химических наук, профессор кафедры
физической химии и хроматографии

 А.В. Буланова

Доктор химических наук, профессор, декан
химического факультета СамГУ

 С.В. Курбатова

Доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой
физической химии и хроматографии

 Л.А. Онучак