

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
**КУЗИВАНОВА Ивана Михайловича** по теме:

«ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ В ВИДЕ ИХ ЙОДПРОИЗВОДНЫХ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

### Актуальность работы

Определение фенола и его производных в водных средах представляет собой сложную аналитическую задачу, связанную, прежде всего, со специфическими свойствами этих соединений – высокой растворимостью в воде, летучестью, способностью вступать в многочисленные химические реакции и т.д. При определении фенольных соединений методом газовой хроматографии, как правило, необходима их химическая модификация, позволяющая улучшить хроматографические характеристики определяемых соединений, поскольку в условиях ужесточения гигиенических нормативов не всегда удается достигнуть необходимого уровня чувствительности. Кроме того, не всегда возможно достоверно идентифицировать аналиты на фоне большого числа мешающих компонентов только по абсолютным или относительным временам удерживания, что требует применения дополнительных подтверждающих методов. Чаще всего в этих случаях используют весьма дорогостоящий метод хромато-масс-спектрометрии. Однако и он имеет свои ограничения, например, при идентификации изомеров, большое число которых характерно для соединений ряда фенолов. Поэтому поиск эффективных, селективных и одновременно доступных методов определения метилзамещенных фенолов на уровне следовых концентраций по-прежнему **актуален**.

Представленная на отзыв диссертационная работа И.М. Кузиванова состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (включает главы, посвященные химической модификации метилфенолов, экстракционному концентрированию полученных йодпроизводных и определению фенолов методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата), выводов, списка цитируемой литературы (131 наименование) и трех приложений. Материал диссертационной работы изложен последовательно, хорошим литературным языком. Работа выполнена на высоком техническом уровне. Диссертация в целом оформлена в соответствии с принятыми требованиями, литературный обзор позволяет судить о проработке материала, касающегося существующих подходов к анализу метилфенолов, их преимуществах и недостатках. В

экспериментальной части подробно описаны применяемые средства измерений, реактивы, материалы и методики. В работе удачно сочетаются прогнозирование результатов эксперимента на основе теории рассматриваемых реакций и свойств аналитов с оценкой полученных экспериментальных данных, достоверность которых не вызывает сомнений.

### Научная новизна работы

Цель диссертационной работы Кузиванова И.М. состояла в разработке новых способов химической модификации, экстракционного концентрирования и определения метилфенолов в водных средах на уровне предельно допустимых и более низких концентраций. В результате выполненных исследований автором предложена схема анализа, включающая получение гидрофобных йодпроизводных метилфенолов непосредственно в водных растворах, экстракцию полученных производных и последующую дериватизацию по гидроксильной группе, улучшающую хроматографические характеристики полученных продуктов. Оптимизированы условия протекания реакции йодирования метилфенолов и их экстракции на основе рассчитанных автором коэффициентов распределения в системе «вода – органический растворитель (толуол, гексан)». Автором изучены закономерности и проведена оценка изменения чувствительности детектора электронного захвата по отношению к полученным производным относительно исходных соединений. Показано, что увеличение чувствительности для отдельных конечных продуктов достигает четырех порядков и более, что, безусловно, является важнейшим достижением рассматриваемой диссертационной работы. Несомненным достоинством работы И.М. Кузиванова является введенный им впервые обобщенный параметр  $K_{\text{хм}}$ , позволяющий оценить эффективность предложенной им аналитической схемы. Заслуживает внимания также проведенная автором работа по повышению надежности идентификации конечных продуктов дериватизации с помощью линейно-логарифмических индексов удерживания. Им рассчитаны также индексы удерживания возможных промежуточных продуктов реакции, обнаружение которых в конечном экстракте пробы свидетельствует о неправильном протекании реакции и катастрофически может исказить результаты измерений. Подобная предусмотрительность позволяет застраховать аналитика от подобных ситуаций, особенно это важно при работе с образцами воды разного происхождения. Автору удалось адаптировать хроматографические индексы удерживания для детектора электронного захвата путем применения в качестве шкалы нескольких хлорфенолов. Применение разработанной автором схемы анализа метилфенолов позволяет расширить область

применения детектора электронного захвата и унифицировать его использование в аналитической лаборатории.

### **Практическая значимость результатов работы**

Практическая значимость диссертационной работы Кузиванова И.М. состоит в представленном на защиту новом алгоритме (схеме) химической модификации метилфенолов при определении их в водных средах методом газовой хроматографии. Разработанные автором йодирующие системы позволяют получать йодпроизводные метилфенолов с последующим их определением на уровнях концентраций, существенно более низких, чем установленные нормативы для питьевых и природных вод, что особенно востребовано при проведении эколого-аналитического мониторинга природных объектов. Автором предложен новый способ идентификации метилзамещенных фенолов в водных средах с применением линейно-логарифмических индексов удерживания, адаптированных к анализу с использованием детектора электронного захвата. Полученный в результате исследования экспериментальный материал послужил основой для методик определения метилфенолов в водных средах с двухстадийной химической модификацией.

### **Замечания и вопросы**

1. В обзоре литературы отсутствует информация о широком применении ВЭЖХ с электрохимическим детектированием для определения фенолов. На сегодняшний день это один из наиболее чувствительных и селективных методов определения фенолов;
2. Вопрос к разделу 3.3 о микрожидкостной экстракции. В реальных образцах воды, как правило, при экстракции образуются стойкие эмульсии, затрудняющие отбор органической фазы даже при более низких соотношениях фаз, например, не более 100. Каким образом отбирают экстракт, полученный при соотношении фаз  $> 500$ ?
3. Стр. 109. По всей видимости, ошибочно написано, что «...стабильность градуировочной функции обеспечивает измерение массовой концентрации соединений с относительной погрешностью не менее чем 10 %», т.е. более 10 %?
4. В разделе 4.4, посвященной метрологическим характеристикам методик измерения массовой концентрации метил фенолов, а также в Приложении 3 используется термин «погрешность измерений», в то время как с 2000 года в



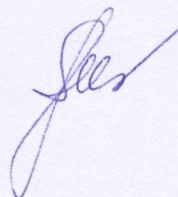
России в качестве характеристики точности применяют термин «неопределенность измерений»;

5. В выводе № 8 приведен один диапазон определяемых концентраций метилфенолов в природных, очищенных сточных, питьевых водах и атмосферных осадках, при этом говорится о комплексе методик. Не понятно, сколько же методик разработано? Возможно, было бы уместным привести здесь точные названия методик или их номера (если они прошли метрологическую аттестацию);
6. По всему тексту диссертации не пронумерованы формулы. В тексте имеются повторы, например, в разделе 4.3.1 приведены геометрические размеры применяемой хроматографической колонки, которые также приведены в главе 1 «Методика эксперимента». В этом же разделе подробно описаны условия хроматографического разделения, которые более логично было бы привести тоже в главе 1.

### Заключение

Приведенные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от представленной к защите диссертационной работы. Материал автореферата изложен последовательно и позволяет адекватно судить о ее содержании. Выводы обоснованы и соответствуют защищаемым положениям и цели работы. Основные результаты диссертационной работы апробированы в виде докладов на международных и Всероссийских конференциях, защищенного патентом изобретения и опубликованы в периодической печати (четыре статьи, две из которых – в журналах, рекомендуемых ВАК). Диссертацию И.М. Кузиванова можно рассматривать как законченную квалификационную работу, которая по критериям актуальности, научной новизны, практической значимости и объему проведенных исследований удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.». Ее автор – Иван Михайлович Кузиванов – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

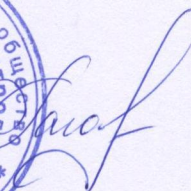
Начальник лаборатории хроматографических методов анализа ЗАО «ЦИКВ», канд. хим. наук



И.А. Васильева

Подпись И.А. Васильевой «ЗАВЕРЯЮ»

Начальник отдела  
ЗАО «ЦИКВ»

А.В. Тарасов