

Утверждаю

Ректор ФГБОУ ВО

"Кубанский государственный университет"

М.Б. Астапов

"02" июня 2017 г.

**ОТЗЫВ**

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Кубанский государственный университет" на диссертацию Борисовой Дины Рашидовны "Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов и фталатов с использованием углеродного сорбента и субкритической воды", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

**Актуальность исследования.** Фенолы и многие их производные относятся к ядовитым и высоко опасным для человека веществам. С другой стороны, во всём мире производят и используют их миллионы тонн/год несмотря на тот факт, что фенол и его хлор- и нитропроизводные – одни из самых распространенных и достаточно токсичных загрязнителей окружающей среды. Существующие прямые методы определения этих соединений зачастую недостаточны для их определения на уровне ПДК, поэтому необходимо предварительное концентрирование. Одним из современных привлекательных методов анализа сложных систем является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), обладающая, в силу достаточной универсальности, привлекательным для определения аналитов на уровне достаточно низких их содержаний на фоне сложных анализируемых матриц. Большие проблемы применимости метода ВЭЖХ появляются в случаях ее применения в условиях гибридных сорбционно-хроматографических методах определения аналитов. В этих случаях требуется варьирование и оптимизация состава подвижной и неподвижных фаз, разрабатывают все более совершенное оборудование и др. Весьма привлекательным, в этих случаях, представляется реализация идеи соискателя - использование субкритической воды в качестве подвижной фазы. Наиболее перспективными являются гибридные сорбционно-хроматографические методы, для которых замена органических растворителей на субкритическую воду позволит десорбировать органические вещества с обращено-фазных сорбентов без уширения пиков при последующем хроматографическом разделении веществ. Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертационное исследование Борисовой Дины Рашидовны на тему "Проточное сорбционно-жидкостно-

хроматографическое определение фенолов и фталатов с использованием углеродного сорбента и субкритической воды" выполнено на актуальную тему.

**Научная новизна.** Проведен сравнительный анализ устойчивости ряда сорбентов в среде субкритической воды, на основе которого пористый графитированный углерод (сорбент Hupercarb) показал себя наиболее устойчивым из изученных. Соискателем предложен оригинальный способ определения фенолов и фталатов, включающий десорбцию субкритической водой, охлаждение и хроматографическое разделение с хроматофокусированием. В представленном исследовании определены оптимальные условия десорбции фенолов и фталатов с углеродного сорбента. Показано, что модель сольватационных параметров Абрахама может быть использована для прогноза факторов удерживания аналитов в системе углеродный сорбент Hupercarb-субкритическая вода.

**Практическая значимость** диссертационного исследования заключается в разработке способа проточного сорбционно-ВЭЖХ определения веществ, обеспечивающего повышение эффективности разделения аналитов, основанного на использовании субкритической воды. Важным достижением является создание соискателем способов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов с пределами обнаружения 0,6 – 2 мкг/л при концентрировании аналитов из 10 мл (десорбция субкритической водой при 175 °С), а также проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фталатов с пределами обнаружения 10 до 35 мкг/л при концентрировании аналитов из 10 мл (десорбция субкритической водой с добавлением 5% ацетонитрила при 150 °С).

Диссертационная работа Борисовой Д.Р. изложена на 146 страницах, включая введение, обзор литературы, четыре главы экспериментальной части, выводы, список литературы (124 наименования). Работа содержит 53 рисунка и 38 таблиц.

**В первой главе** представлен обзор литературы, посвященный применению субкритической воды в анализе различных объектов. Показана перспективность использования субкритической воды в качестве подвижной фазы в хроматографических методах. Применение субкритической воды расширяет возможности метода ВЭЖХ, например, при использовании градиента температур вместо градиента состава подвижной фазы. Приведены варианты сокращения времени анализа и увеличения эффективности хроматографического разделения при повышенных температурах. Здесь же автором обсуждены ограничения и технические проблемы, связанные с применением субкритической воды в качестве растворителя. Показано, что субкритическая вода может быть использована на нескольких стадиях анализа, например для экстрагирования и последующего хроматографического разделения аналитов. В результате, обсуждены

комбинированные методы с применением субкритической воды при концентрировании и дальнейшем определении аналитов.

**Во 2 главе работы** описаны использованные в работе реагенты и сорбенты, оборудование и аппаратура, а также методики проведения экспериментов, расчётные алгоритмы.

**В третьей главе** автор приводит выбор условий концентрирования фенолов и фталатов с использованием субкритической воды. Причем, сначала Борисова Д.Р. испытала несколько сорбентов различной природы для выявления наиболее устойчивого в среде субкритической воды. Затем автором проводилось изучение сорбции фенолов на углеродном сорбенте Нурегсарб. В конце главы Борисова Д.Р. описывает подбор условий десорбции фенолов и фталатов с углеродного сорбента с использованием субкритической воды в качестве десорбирующего раствора.

Даная часть диссертации также включает подробное изложение подбора условий хроматографического определения фенолов и фталатов, а также упрощенной ВЭЖХ-СФ методики определения фталатов, включающей разделение в изократическом режиме.

**Четвертая глава** посвящена установлению возможности предсказания удерживания веществ в системе «субкритическая вода – пористый графитированный углерод (Нурегсарб)» с использованием модели Абрахама. Для этого автор обращается к теории, позволяющей предсказать распределение аналита между двумя фазами в ходе хроматографического эксперимента – модели линейного соотношения энергии сольватации (LSER). В качестве основного параметра, характеризующего удерживание, рассчитывали логарифм фактора удерживания  $\log k$  для различных аналитов. В этой же главе приводится сравнение значений предсказанных и экспериментально полученных  $\log k$  для проверки «качества» полученных параметров.

**В пятой главе** описана разработка способов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов и фталатов с использованием субкритической воды. Причем предлагается подходы и с использованием дозирующей петли, и с введением всего концентрата в ВЭЖХ колонку напрямую. Здесь же автором диссертации приводятся метрологические характеристики определения фенолов и фталатов проточным способом, а также анализ реальных объектов для подтверждения правильности их определения.

Тем не менее, по проделанной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. К сожалению, в диссертационной работе полностью отсутствует информация о методах определения фенолов и их производных, проблемах, связанных с определением низких содержаний этих веществ различными методами.

2. При ВЭЖХ-МС определении фталатов без концентрирования выбран следующий профиль градиента: два линейных участка - с нулевой по 7-ю минуту возрастание концентрации АСН с 40% до 50%, затем с 7-ой по 14 минуту – возрастание концентрации с 50% до 100% и изократический участок (100% АСН) длительностью 7 минут (рис. 22). Однако, с учетом непрерывной серии анализов, необходимо наличие дополнительной ступени в конце хроматограммы с начальным составом элюента. Чем объяснить отсутствие данной стадии при проведении анализа?

3. В тексте диссертации отсутствуют данные по сорбции фталатов из различных объемов образцов на графитовом сорбенте. Поэтому становится не убедительным выбор объема анализируемого водного раствора пробы (10 мл). Ведь с увеличением объема возможно повышение степени концентрирования аналитов, чего добивается автор, используя предварительную сорбцию определяемых компонентов на графитовом сорбенте.

4. Концентрирование фенолов и фталатов (например, получение зависимостей степени извлечения от объема пропускаемого образца, оптимизация десорбции веществ т.д.) проводилось при фиксированных значениях концентраций аналитов в "модельном" растворе, для фенолов - 0,4 мг/л, фталатов – 5 мг/л. Хотелось бы понять, из каких посылов сделан выбор этих уровней концентраций компонентов (ПДК или аналитические возможности применяемых методов) в растворах.

5. В главе 4 показана возможность предсказания удерживания веществ в системе субкритическая вода – пористый графитированный углерод (Nupercarb) с использованием модели Абрахама. Однако текст изобилует таблицами со значениями экспериментальных и рассчитанных логарифмов факторов удерживания ( $\log k$ ) аналитов, не относящиеся к фенолам и фталатам и являющиеся представителями других классов соединений.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы**

Полученные диссертантом результаты могут быть использованы при проведении анализа и выполнении массовых измерений состава сложных объектов (испытательные центры, экоаналитические лаборатории лаборатории) и представляют научный интерес для специалистов в области аналитической химии (ГЕОХИ РАН, КубГУ, ИОНХ РАН и др.). Разработанные способы проточного определения фенола, 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола и проточного определения фталевой кислоты, монометилфталата, моноэтилфталата и монобутилфталата представляют несомненный практический интерес для аналитиков – практиков.

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой

оценке исследования. Все основные результаты, выводы и рекомендации рецензируемой работы Борисовой Д. Р. обоснованы достаточно высоким теоретическим и экспериментальным уровнем проведенных исследований. Диссертационная работа Борисовой Д.Р. структурирована и аккуратно оформлена. По теме данной исследовательской работы опубликовано 12 работ (3 статьи в журналах, соответствующих требованиям ВАК, и 9 тезисов докладов). Автореферат и публикации, в целом, отражают содержание диссертации.

Можно заключить, что диссертационная работа Борисовой Д. Р. является законченной научно-квалификационной работой в области экоаналитической химии, выполненной на высоком научном уровне, и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на совместном заседании кафедры аналитической химии и УНПК «Аналит» ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» (протокол № 7 от 1 июня 2017г.).

Зав. кафедрой аналитической химии  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
д-р хим. наук, профессор

З.А. Темердашев

350040 Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,  
E-mail: [analyt@chem.kubsu.ru](mailto:analyt@chem.kubsu.ru)



**ВЕРНО:**  
Ученый секретарь совета  
университета  
*Е.М. Касьянова*  
Е.М. Касьянова



МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

«Кубанский государственный  
университет»

(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Ставропольская ул., д. 149, г. Краснодар, 350040

тел. (861) 219-95-02, факс: 219-95-17

<http://www.kubsu.ru>, E-mail: [rector@kubsu.ru](mailto:rector@kubsu.ru)

ИНН 2312038420

*18.05.2019 № 19/06.14.02*

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Ученому секретарю  
диссертационного совета  
Д 501.001.88  
ФГБОУ ВО «Московский  
государственный университет  
имени М.В. Ломоносова»  
Моногаровой О.В.

Настоящим подтверждаю согласие ФГБОУ ВО «КубГУ» выступить в качестве ведущей организации по кандидатской диссертации Борисовой Дины Рашидовны "Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов и фталатов с использованием углеродного сорбента и субкритической воды" по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. Сведения о ведущей организации и список с основными публикациями по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние пять лет прилагаются.

Ректор ФГБОУ ВО «КубГУ»

к.п.н., доцент



М.Б. Астапов

## СВЕДЕНИЯ

### о ведущей организации

кандидатской диссертации Борисовой Дины Рашидовны "Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов и фталатов с использованием углеродного сорбента и субкритической воды" по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Полное наименование организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	ФГБОУ ВО «КубГУ»
Почтовый индекс, адрес организации	350040, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д.149.
Телефон	Тел. (861) 2199501
Адрес электронной почты	<a href="mailto:rector@kubsu.ru">rector@kubsu.ru</a>
Веб-сайт	<a href="http://www.kubsu.ru">http://www.kubsu.ru</a>
Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние пять лет.	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Милевская В.В., Темердашев З.А., Бутыльская Т.С., Киселева Н.В. Определение фенольных соединений в лекарственных растениях семейства яснотковых // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 273-279.</li><li>2. Коншина Д.Н., Опенько В.В., Темердашев З.А., Коншин В.В. Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для динамического концентрирования меди(II) и цинка(II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 616-623.</li><li>3. Konshina D.N., Open'ko V.V., Temerdashev Z.A., Gurinov A.A., Konshin V.V. Synthesis of novel silica-gel-supported thiosemicarbazide and its properties for solid phase extraction of mercury // Separation Science and Technology. 2016. Т. 51. № 7. С. 1103-1111.</li><li>4. Temerdashev Z.A., Kolychev I.A., Artyukh E.V., Kiseleva N.V., Zanozina I.I. Extraction-chromatographic determination of zinc dithiophosphates in engine oils // Journal of</li></ol>

- Analytical Chemistry. 2015. Т. 70. № 7. С. 788-793.
5. Коншина Д.Н., Данилова А.В., Темердашев З.А., Коншин В.В. Некоторые сорбционные характеристики силикагелей с ковалентно иммобилизованными пиридилсодержащими формазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 649-656.
  6. Опенько В.В., Коншина Д.Н., Темердашев З.А., Коншин В.В. Изучение сорбции Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на силикагеле с ковалентно-иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 10. С. 57-61.
  7. Коншина Д.Н., Опенько В.В., Темердашев З.А., Коншин В.В., Романовский К.А. Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для твердофазного концентрирования ртути // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 451-457.
  8. Konshina D.N., Furina A.V., Temerdashev Z.A., Konshin V.V., Gurinov A.A. Immobilization of guanazyl functional groups on silica for solid-phase extraction of metal ions // Analytical Letters. 2014. Т. 47. № 16. С. 2665-2681.
  9. Темердашев З.А., Киселева Н.В., Верниковская Н.А., Коробков В.А., Милевская В.В. Сорбционно-хроматографическое определение галловой, кофейной кислот, рутина и эпикатехина в лекарственных растениях // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 211-218.
  10. Коншина Д.Н., Темердашев З.А., Бышкина Е.И., Коншин В.В. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для концентрирования и определения тяжелых металлов в водах // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 393-400.
  11. Коншина Д.Н., Темердашев З.А., Салов Д.И., Коншин В.В. Сорбенты на основе целлюлозы, модифицированные тиосемикарбазоном тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазоном 5-нитротиофен-2-альдегида для твердофазной экстракции и определения тяжелых металлов // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 97-101.
  12. Azaryan A.A., Temerdashev A.Z., Svetlichnaya E.V., Kal'nitskii A.G., Balabaev I.A. Determination of some cathinones, tropane alkaloids, and "pharmaceutical narcotics" in urine //



Journal of Analytical Chemistry. 2016. Т. 71. № 9. С. 955-964.

13. Labutin A.V., Temerdashev A.Z. Nontarget screening of the markers of synthetic cannabinoids in urine using HPLC–MS/MS // Journal of Analytical Chemistry. 2015. Т. 70. № 14. С. 1620-1628.

14. Темердашев А.З., Колычев И.А., Киселева Н.В. Хроматографическое определение некоторых тропановых алкалоидов в дурмане индийском // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 12. С. 1084.

15. Темердашев А.З., Киселева Н.В., Колычев И.А., Кальницкий А.Г. ГХ-МС И ВЭЖХ-МС-определение некоторых наркотических средств природного и синтетического происхождения - производных n-алкил-3-индолилкетонов, α-аминоарилкетонов, p-аминобензойных кислот, каннабиноидов и тропановых алкалоидов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 3. С. 240-247.

Ректор ФГБОУ ВО «КубГУ»

к.п.н., доцент



М.Б. Астапов

A blue ink signature, likely belonging to M.B. Astapov, is written below the official seal.