

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по НИР ФГБОУ ВО
“Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского”
д.ф.-м.н., профессор Короновский А.А.

« 18 » мая 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Толмачевой Наталии Геннадьевны на тему «Новый подход к использованию микроэмульсий для извлечения и концентрирования органических гидрофобных соединений с последующим хроматографическим определением», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Одной из важнейших задач аналитической химии является разработка новых методов извлечения и концентрирования токсичных микрокомпонентов в сложных по составу объектах окружающей среды и пищевых продуктах и сочетании их с гибридными методами разделения и определения, например различными вариантами хроматографического анализа. Такие методы должны обеспечивать определение микрокомпонентов на порядок меньше величин ПДК. К наиболее опасным и часто встречающимся микрокомпонентам-загрязнителям относятся гидрофобные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и летучие алкилфталаты. В связи с этим постановка задачи диссертационной работы Толмачевой Н.Г., посвященной использованию прямых микроэмульсий, как представителей организованных на наноуровне биоподобных микрогетерогенных сред, для одновременного извлечения, концентрирования и хроматографического определения ПАУ и диалкилфталатов в почвах и водах является обоснованной, соответствует современным мировым тенденциям и, несомненно, **актуальна**.

Диссертационная работа представляет собой системное исследование, направленное на всестороннее изучение возможностей комплексного

применения прямых микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия (ДДС), относящегося к анионным поверхностно-активным веществам (ПАВ), для одновременного извлечения, концентрирования и определения ПАУ и диалкилфталатов в почвах и водах методами жидкостной и газовой хроматографии с флуоресцентным и масс-спектрометрическим детекторами, соответственно.

Основные результаты, полученные автором впервые и имеющие принципиальную научную новизну, состоят в следующем:

- предложен новый способ расслаивания прямых микроэмульсий состава ДДСН/*n*-гексан/*n*-бутанол/вода (3, 0.8, 8, 88.2 масс.) и ДДСН/*n*-гексан/изопентанол/вода (3, 0.8, 6, 90.2) ДДСН/бензол/*n*-бутанол/вода добавлением сухой соли кальция с образованием осадка $\text{Ca}(\text{ДДС})_2$ и небольшого объема органической фазы, содержащей солюбилизированный в микроэмульсии аналит; найдено необходимое для полного осаждения ДДС количество сухой соли кальция;
- показано, что результатом расслоения микроэмульсий является высокая степень извлечения (91-106%) десяти полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), превосходящая эту величину для аттестованных методик ПАУ; показано также, что коэффициенты концентрирования при расслоении микроэмульсии ДДСН/бензол/*n*-бутанол/вода, достигают 5.7-6.5, что позволяет в 5-20 раз снизить пределы обнаружения ПАУ в объектах при одновременном сокращении времени анализа 3-4.5 раза;
- Установлено, что после разрушения микроэмульсий с ДДСН остаточная концентрация анионного ПАВ ниже 0.025 мг/л, что позволило на примере определения диалкилфталатов комбинировать микроэмульсионную пробоподготовку с их определением методом ГХ/МС в почвах;
- на примере азокрасителя Судана III, десяти ПАУ и пяти диалкилфталатов выявлены закономерности микроэмульсионного извлечения и концентрирования гидрофобных веществ прямыми микроэмульсиями на основе ДДСН.

Практическая значимость данной работы определяется использованием автором новых научных результатов для разработки комплекса методик хроматографического определения двух классов токсикантов. В частности, разработан способ быстрого и одновременного определения десяти ПАУ в почве, основанный на микроэмульсионной пробоподготовке и определении методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектором, с лучшими аналитическими и метрологическими характеристиками по сравнению с аттестованными методиками. Второй важный для аналитической химии практический результат состоит в использовании микроэмульсий для извлечения, концентрирования и определения гидрофобных диалкилфталатов в почвах методом ГХ/МС в почвах и ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектором в воде.

Основой высокой степени *обоснованности полученных автором научных положений, выводов и рекомендаций*, а также *основой их новизны и достоверности* служит системность и последовательность проведения эксперимента, подробное описание пробоподготовки, условий проведения отдельных реакций, операций и методик измерения аналитического сигнала гибридными хроматографическими методами с фотометрическим, флуориметрическим и масс-спектрометрическим детекторами, расчеты количественных параметров процессов извлечения и концентрирования, применение методов математической статистики и оценки правильности полученных количественных данных, а также сопоставление результатов по разработанным методикам с аттестованными методиками.

Диссертационная работа Толмачевой Н.Г. состоит из списка сокращений, введения, шести разделов обзора литературы, главы 2, описывающей условия приготовления микроэмульсий и пробоподготовки с их участием, методики и обработку результатов эксперимента, трех глав экспериментальной части, описывающих полученные результаты, выводов, списка литературы (158 наименований). Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 28 рисунков. Все главы работы, включая обзор

литературных и описание экспериментальных данных, имеют хорошую логическую структуру, написаны лаконично, информативно и дают полное представление о полученных результатах. Каких-либо серьезных замечаний по описанию эксперимента (глава 2), методике работы, представлению и обсуждению результатов (главы 3-5) не имеется.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основные результаты работы изложены в 7 публикациях, из которых 3 статьи в журналах из списка ВАК и 4 тезиса докладов на профильных международных и всероссийских конференциях. Диссертационная работа Толмачевой Н.Г. хорошо изложена и оформлена, что, несомненно, свидетельствует о высокой квалификации автора работы.

Вместе с тем, по содержанию диссертационной работы имеются следующие некоторые замечания и пожелания:

1. Обзор литературы великоват по объему (почти 40 стр.). Его можно было бы без ущерба для работы сократить, убрав разделы 1.1 – 1.3, которые отражают общеизвестные сведения о ПАВ (см. Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: Учебное пособие. – СПб.: Изд-во Лань, 2015. – 304 с. и другие учебники по коллоидной химии). В то же время раздел 1.4 можно было бы, наоборот, расширить, рассмотрев влияние на свойства микроэмульсий природы их компонентов (коПАВ, масла и ПАВ) в применении к солюбилизации гидрофобных соединений и использовании микроэмульсий для их экстракции. Не совсем понятно, для чего автор рассматривал применение микроэмульсий для извлечения металлов.

2. К некоторым недостаткам работы следует отнести констатирующий стиль изложения (изложение только в виде табличных данных) раздела 4.2, посвященного разработке достаточно сложной методики определения 10 ПАУ в различных типах почв. Неясно, как был найден оптимальный состав подвижной фазы, температурный и скоростной режим хроматографирования. Это же

замечание относится к разделу 5.2 по выбору условий хроматографирования диалкилфталатов. Параметры некоторых градуировочных графиков (таблицы 20, 26, 31) содержат по 5 значащих цифр, что не соответствует погрешности определения этим методом (таблица 25 и 31).

3. Непонятно, почему коэффициент концентрирования на рис. 17 с *изо*-пентанолом и гексаном равен примерно 7, а на рис. 19 при использовании той же микроэмульсии равен 1.4 Почему сделан вывод о том, что микроэмульсия с бензолом, имеющим меньший чем с гексаном коэффициент концентрирования при сравнении рис.17 и 19, выбрана как наилучшая. В подписях к этим и другим рисункам (например 20) следовало бы указывать температуру и время расслоения микроэмульсии, так как эти факторы влияют на результат. Почему на рис. 21 коэффициент концентрирования меньше пяти при всех условиях.

4. Почему время удерживания бенз(а)пирена примерно 7 минут, а на рис 23 более 21 минуты?

5. Имеется ряд технических замечаний, например ссылка № 87 повторяет № 54, в ссылке № 38 неверно указана фамилия автора, 2 раза «нафталин» написан как «нафтален» (стр. 42, 43), на стр. 57 приведена неудачная формулировка «определено количество ионов кальция», хотя речь идет о *массе* добавляемой твердой соли. На стр. 58 неверно приведена длина волны максимума поглощения Судана: вместо 580 нм надо писать 480 нм. Неудачный вид имеет спектр поглощения Судана, так как после 600 нм он не поглощает и эту часть спектра следовало исключить, расширив область 400-600 нм.

Предложенные методы, подходы и полученные результаты могут быть использованы при чтении лекций и в экспериментальной работе в Московском, Санкт-Петербургском, Кубанском, Нижегородском, Поволжском (Казанском), Саратовском, Воронежском, государственных университетах, Уральском федеральном государственном университете, ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИОФХ РАН (г. Казань), а также других научных и отраслевых учреждениях, связанных с применением мицелл и микроэмульсий на основе ПАВ в жидкостной хроматографии, а также жидкостной экстракции.

Все изложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов данная диссертация соответствует требованиям п.п. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития аналитических возможностей и методологии методов разделения и концентрирования и их сочетания с методами газовой и жидкостной хроматографии, а ее автор – Толмачева Наталия Геннадьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (протокол № 10 от 18 мая 2017 года). Присутствовало на заседании 8 человек профессорско-преподавательского состава. Результаты открытого голосования: «за» - 8 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел. Отзыв составлен профессором кафедры аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», доктором химических наук, доцентом Смирновой Татьяной Дмитриевной.

Зав. кафедрой аналитической химии и
химической экологии
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г.Чернышевского»
доктор химических наук, доцент

 Русанова Татьяна Юрьевна

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1
Телефон: 8(8452)51-64-11 Электронная почта: tatyana.rys@yandex.ru



Сведения о ведущей организации

по диссертации Толмачевой Наталии Геннадьевны на тему «Новый подход к использованию микроэмульсий для извлечения и концентрирования органических гидрофобных соединений с последующим хроматографическим определением», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»
Ведомственная принадлежность	Министерство образования и науки Российской Федерации
Место нахождения	г. Саратов, ул. Астраханская, 83
Почтовый индекс, адрес организации	410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
Телефон	+7 (8452) 51 - 57 - 33
Адрес электронной почты	rector@sgu.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.sgu.ru/
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Желобицкая Е.А., Сафарова М.И. Определение флуниксина методом сенсibilизированной флуоресценции тербия в присутствии мицелл ПАВ // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 481-485. 2. Карцев В.Н., Штыков С.Н. Панкин К.Е. К оценке состояния собственного макроскопического силового поля жидкостей // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 4. С.759-764. 3. Matczuk M, Legat J., Shtykov S.N., Maciej Jarosz M., Timerbaev A.R. Characterization of the protein corona of gold nanoparticles by an advanced treatment of CE-ICP-MS data // Electrophoresis. 2016. V.37. № 15-16. P.2257-2259. 4. Shtykov S.N., Sumina E.G., Atayan V.Z., Berezkin V.G. Thin layer chromatography of benzoic acids with a controlled gas phase: a comparison of different stationary phases // J. Planar Chrom.- Modern TLC. 2016. Vol. 29. № 1. P. 66-71. 5. Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыков С.Н. Теплоемкость, электропроводность и структурные изменения микроэмульсий вода – додецилсульфат натрия - триэтанолламин – 1-пентанол - 1,1,2,2-тетрафтордибромэтан // Журн. структур. химии. 2015. Т.56. № 2. С. 282-287. 	

6. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Прозапас О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых флавоноидов на обращенной фазе в водно-органических и модифицированных мицеллярных подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69. №12. С.1295-1302.
7. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых стероидных гормонов в водно-органических, мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69. №10. С. 1105-1113.
8. Паращенко И.И., Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Кочубей В.И., Жукова Н.Н. Твердофазная, сенсibilизированная доксициклином, флуоресценция европия на силикагеле в присутствии ПАВ // Журн. аналит. химии. 2013. Т.68. №2. С.125-129.
9. Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыков С.Н. Получение, теплоемкость и горючие свойства микроэмульсий вода-ПАВ-галогенуглеводород, пригодных для создания комбинированных огнетушащих средств // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 12. С. 1218-1223.
10. Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Ибрагимова А.Р., Захаров А.В., Штыков С.Н., Богомолва И.В., Коновалов А.И. Факторы, определяющие каталитическую активность смешанной мицеллярной системы цетилтриметил-аммонийбромид-Бридж-35 в реакции гидролиза эфира фосфоновой кислоты // Кинетика и катализ. 2012. Т.53. № 3. С. 358-367.

Зав. кафедрой аналитической химии
и химической экологии СГУ, д.х.н., доцент

Русанова Т.Ю.

Верно:
Проректор по НИР
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»
д.ф.-м.н., профессор

Короновский А.А.

Ученый секретарь СГУ, к.х.н., доцент

Федусенко И.В.

