

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Андреева Юрия Александровича  
«Идентификация и определение полихлорфенолов в воде  
газохроматографическим методом», представленную  
на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

**Актуальность** диссертационной работы Андреева Ю.А. определяется необходимостью контроля содержания полихлорфенолов в природных и сточных водах. Полихлорфенолы и их производные широко используются в качестве пестицидов, консервантов древесины, а также могут являться нежелательными продуктами при хлорировании воды, что в свою очередь может приводить к образованию чрезвычайно токсичных полихлорированных дibenзо-*p*-диоксинов и дibenзофуранов. Известные методики определения полихлорфенолов на уровнях ниже ПДК в водах рыбохозяйственного назначения предполагают наличие дорогостоящего оборудования (хромато-масс-спектрометрия), трудоемкие методы предварительного концентрирования (жидкостно-жидкостная микроэкстракция или твердофазная экстракция) или использование уксусного ангидрида в качестве дериватизирующего агента (оборот которого в РФ ограничен законодательством). Поэтому диссертационная работа Андреева Ю.А., посвященная разработке высокочувствительного раздельного определения полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом после их ацилирования ангидридом монохлоруксусной кислоты, несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа Андреева Ю.А. имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части с результатами и их обсуждением, выводов и списка цитированной литературы.

В выполненнном *обзоре литературы* систематизированы известные данные, в том числе зарубежных авторов, по источникам поступления полихлорфенолов в окружающую среду, областям их применения, токсичности, приведены ПДК данных соединений в водах различного назначения. Особое внимание уделено существующим методам концентрирования и определения полихлорфенолов, подробно рассмотрены способы их дериватизации, преимущества и недостатки различных дериватизирующих агентов. Хочется отметить удобную табличную форму представления многочисленных литературных данных и их критический анализ. Аргументированным выводом по результатам анализа литературных данных является тезис о том, что существующие методики анализа воды на содержание полихлорфенолов методом газовой хроматографии с электронозахватным детектором (ЭЗД) основаны на использовании уксусного ангидрида или имеют недостаточную чувствительность.

В *экспериментальной части* диссертационной работы подробно охарактеризованы объекты и методы исследования, условия газохроматографического эксперимента, методики расчета констант протолитических равновесий, статистической обработки экспериментальных данных, а также некоторые физико-химические параметры исследованных соединений. Хочется отметить систематичность исследования, в котором объектами являются все шестнадцать представителей

полихлорфенолов. Уровень использованного оборудования, материалов и методов, грамотная постановка эксперимента, высокий уровень статистической обработки и анализа полученных данных, прецизионность результатов выполненных измерений, адекватное использование современных методов анализа физико-химических процессов, непротиворечивость результатов эксперимента некоторым известным литературным данным, выполнение эксперимента в аккредитованной лаборатории (лаборатория методов и технических средств анализа вод федерального государственного бюджетного учреждения «Гидрохимический институт») свидетельствуют о достоверности полученных в диссертации результатов и выводов.

Во второй главе диссертации автором приведены экспериментально полученные константы протолитических равновесий ряда полихлорфенолов, на основе которых выбран оптимальный диапазон pH их перехода в органическую фазу, а также кислотность среды при дериватизации. Показано влияние молекулярного строения рассмотренных соединений на величины рK, проведено их сравнение с известными литературными данными, как экспериментально полученными, так и рассчитанными по уравнению Гамметта. Далее автором оценена возможность газохроматографического определения полихлорфенолов без предварительной дериватизации. Автором разработана методика измерения их массовой концентрации на уровне ниже ПДК, за исключением дихлорфенолов.

Важным результатом работы следует считать определенные степени извлечения полихлорфенолов в органическую фазу и их реэкстракции в щелочную водную среду. Автором выбраны оптимальные условия ацилирования полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты (использование толуола в качестве растворителя, триэтиламина как катализатора, проведение реакции в течение 5 минут при температуре  $20 \pm 5$  °C, определенные концентрации и соотношение дериватизирующего агента и катализатора), при которых происходит количественное образование дериватов всех 16 полихлорфенолов (что подтверждено методом хромато-масс-спектрометрии), показано увеличение чувствительности при использовании такого дериватизирующего агента по сравнению с уксусным ангидридом и определены метрологические характеристики определения полихлорфенолов в воде по разработанной методике. К большинству из полученных экспериментальных данных по степеням извлечения, параметрам хроматографического удерживания и метрологическим характеристикам с полной уверенностью может быть употреблен термин "*впервые полученные*".

Третья глава посвящена метрологической аттестации методики газохроматографического определения полихлорфенолов в водах с предварительной дериватизацией согласно рекомендациям по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа». Подробно описано приготовление аттестованных смесей и образцов, приведены погрешности их приготовления, представлены хроматограммы и рассчитанные по ним пределы обнаружения, проведена оценка внутрилабораторных и межлабораторных метрологических характеристик методики анализа.

Андреевым Ю.А. впервые предложен и обоснован способ пробоподготовки вод, содержащих полихлорфенолы, основанный на переводе последних в монохлорацетилпроизводные действием ангидрида монохлоруксусной кислоты. Показано, что предложенные условия пробоподготовки позволяют осуществлять идентификацию и определение полихлорфенолов из их смеси газохроматографическим методом с электронозахватным детектированием на уровнях ниже ПДК в водах

различного назначения. Установлено, что ацилирование полихлорфенолов ангидридомmonoхлоруксусной кислоты приводит к увеличению сигнала электронозахватного детектора за счёт дополнительного атома хлора в составе ацильного остатка. Автором доказано образование monoхлорацетатов полихлорфенолов при их дериватизации методом хромато-масс-спектрометрии на основании сопоставления теоретически рассчитанного соотношения интенсивностей пиков в изотопном кластере и практически полученного кластера молекулярного иона в масс-спектре. Предложенные подходы и полученные результаты отличаются своей *оригинальностью, научной новизной* и имеют большое значение для дальнейшего развития хроматографических методов анализа. Очевидно то, что исследования в этом направлении актуальны и востребованы различными областями химической науки, что придает полученным данным особую актуальность и научную ценность. Таким образом, **научная новизна выполненных исследований и научная ценность полученных результатов** не вызывают сомнения и однозначно свидетельствуют о высоком уровне выполненной диссертационной работы.

**Практическая значимость** диссертационной работы Андреева Ю.А. определяется разработкой методик определения полихлорфенолов в воде без ацетилирования и после дериватизации ангидридом monoхлоруксусной кислоты с пределами определения ниже установленных нормативов качества воды. Особо хочется отметить аттестацию разработанной методики по действующим российским стандартам. Методики утверждены Росгидрометом в виде руководящих документов. Методика измерений газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом monoхлоруксусной кислоты внедрена для использования в мониторинге загрязнения поверхностных вод. Методики включены в Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды и Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора. Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования могут быть использованы на практике для идентификации полихлорфенолов в пробах сложного состава.

Работа прошла **хорошую апробацию**. Результаты и выводы диссертации доложены и обсуждены на девяти международных, российских и региональных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в профильных реферируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, тезисы докладов или материалы десяти конференций, а также раздел в «Руководстве по химическому анализу поверхностных вод».

Работа Андреева Ю.А. хорошо структурирована, лаконично изложена и аккуратно оформлена. Хочется отметить высокое качество приведенных схем и рисунков. **Автореферат и публикации полностью отражают** содержание диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Несмотря на общую, безусловно, положительную оценку, по диссертационной работе имеется несколько несущественных вопросов и замечаний:

1. В таблице 3, в которой представлены литературные данные по методам получения производных полихлорфенолов, было бы полезным дать ссылки на

каждый используемый метод отдельно, а не перечислить все ссылки в заголовке таблицы.

2. При обсуждении результатов изучения протолитических свойств данные таблиц и рисунков во многом дублируют друг друга (например, табл. 6 и рис. 3), и можно было бы ограничиться, например, только графическими зависимостями.
3. Насколько правомерно использование спектрофотометрического метода определения рК полихлорфенолов, когда избыточная точка на спектрах поглощения при различных pH отсутствует (например, рис. 7). Кроме того, отдельные спектры на рис. 7,10,13,16,19, 22 не обозначены.
4. В диссертации используется много обозначений, в том числе в заголовках таблиц и рисунков, поэтому было бы целесообразно вынести их на отдельную страницу в виде «Списка используемых сокращений и обозначений».
5. Автор приводит в табл. 29 величины минимально определяемых концентраций полихлорфенолов, однако не объясняет, каким способом они были получены.
6. В некоторых случаях непонятен выбор внутреннего стандарта, например, 4,4'-ДДЭ (табл. 30), для которого время удерживания выше всех исследуемых полихлорфенолов.
7. Не совсем понятны подписи к рисункам 25-28. О каких концентрациях идет речь? Кроме того, многие рисунки имеют практически одинаковые названия (например, рис. 25 и 26) с пояснениями по тексту (желательно было бы дать детализированную подрисуночную подпись).

Высказанные замечания не затрагивают сути выполненного Андреевым Ю.А. диссертационного исследования, носят частный характер и по ряду позиций могут рассматриваться в качестве пожеланий при проведении дальнейших исследований и при оформлении их результатов.

**Результаты диссертационного исследования могут быть использованы** в проведении научных исследований в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Казанском государственном университете (г. Казань), Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Самарском государственном университете и Самарском государственном техническом университете (г. Самара), ГЕОХИ имени В.И. Вернадского РАН и др., а также в учебных курсах по аналитической химии, хроматографии, экологическому мониторингу, методам разделения и концентрирования. Результаты могут быть использованы в лабораториях для контроля качества питьевой воды, а также природных и сточных вод.

Выполненная работа, несомненно, соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия по отрасли наук – «Химические науки», а именно к пунктам паспорта специальности: 2 – «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)» и 10 – «Анализ органических веществ и материалов».

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития хроматографического метода анализа, а её автор, Андреев Юрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент

Т.Ю.  
Русанова

Т.Ю. Русанова

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского”, зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, Саратовский государственный университет, I корпус, Институт химии СГУ

Тел. +7(8452)51-64-11

E-mail: tatyanarys@yandex.ru

Подпись зав. каф. Русановой Т.Ю.заверяю:

Ученый секретарь СГУ, к.х.н., доцент

