

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Марченко Дмитрия Юрьевича «Твердофазные
аналитические реагенты для определения активного хлора, нитрит-ионов
и серосодержащих соединений», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

Динамика и огромные масштабы современного промышленного производства, требующие контроля качества сырья и продукции, необходимость контроля состояния окружающей среды делают чрезвычайно актуальной задачу разработки экспресс-методов анализа, позволяющих получать результат на месте отбора проб или в лаборатории в течение нескольких минут. Существующие на сегодняшний день методы экспресс-контроля часто не отвечают требованиям по чувствительности, селективности и точности. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является разработка твердофазных аналитических реагентов, которые позволяют совместить проведение разделения, концентрирования и регистрации аналитического сигнала непосредственно в одной процедуре.

Актуальность работы. Среди большого количества соединений, попадающих в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности человека, количественное содержание которых необходимо контролировать важное место занимают: активный хлор, используемый при обеззараживании питьевой и бассейновой воды, нитрит-ионы, широко применяемые в пищевой промышленности и серосодержащие соединения, попадающие в природные водоемы вместе со сбросами целлюлозно-бумажных производств. Не менее важной задачей является экспресс-анализ содержания серосодержащих соединений в углеводородных средах.

Разработка новых твердофазных аналитических реагентов для количественного экспресс-определения, и в частности, указанных загрязняющих веществ в водных и углеводородных средах, безусловно, является важной и актуальной задачей, которой и посвящена диссертационная работа Марченко Д.Ю.

Структура и содержание диссертации. Диссертация Марченко Д.Ю. имеет традиционную структуру. Она содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и библиографию, приложения. Диссертация изложена на 114 страницах, содержит 43 рисунка, 18 таблиц и 2 приложения. Список литературных источников включает 250 наименований.

Литературный обзор состоит из двух частей, первая из которых посвящена анализу современного состояния разработки твердофазных аналитических реагентов для анализа жидких сред. Рассмотрены основные типы твердофазных аналитических реагентов – это твердофазные аналитические реагенты на основе целлюлозных матриц, синтетических ионообменников и других типов матриц. Во второй части литературного обзора обсуждаются способы детектирования аналитического сигнала на поверхности твердофазных аналитических реагентов: это традиционно используемая для этих целей твердофазная спектрофотометрия, а также цветометрия, которая стала применяться в аналитической химии совсем недавно. Приведенный в литературном обзоре анализ современных данных по созданию твердофазных аналитических реагентов позволил автору выбрать стратегию и методы создания новых твердофазных аналитических реагентов для определения содержания активного хлора, нитрит-ионов и серосодержащих соединений.

В экспериментальной части представлены рабочие методики синтеза и исследования полученных твердофазных аналитических реагентов, твердофазно-спектрофотометрических, цветометрических измерений, а также

подробное описание использованных автором методик изготовления и применения индикаторных трубок для анализа жидких сред. Подробное описание проведенных экспериментов, собранные статистические данные и использование референтных аналитических методов для оценки полученных результатов не оставляет сомнений в достоверности полученных результатов.

Третья глава диссертации - обсуждение результатов содержит 2 раздела, первый из которых посвящен твердофазным аналитическим реагентам для анализа водных сред, второй - твердофазным аналитическим реагентам для определения суммы серосодержащих органических соединений в водной и углеводородной средах. С целью получения хромогенных твердофазных реагентов для определения активного хлора в воде автором был предложен ряд твердофазных аналитических реагентов: на основе бензидина, иммобилизованного на эпоксидированную бумагу или силикагель, «Зеленого Биншедлера» и N,N-диэтил-п-фенилендиамина, закрепленных на неорганических ионообменниках $\text{CF-SO}_3\text{H}$ и силихроме С-120. На основе созданных твердофазных аналитических реагентов были приготовлены индикаторные трубки для определения активного хлора.

Для количественного определения активного хлора в водопроводной и бассейновой воде автором применялись три метода: визуальный, индикаторные трубки и твердофазная спектрометрия. Было показано, что наибольшей чувствительностью и точностью обладал метод твердофазной спектрометрии. Тем не менее результаты, полученные всеми тремя методами, по точности сопоставимы с результатами, полученными стандартным методом определения активного хлора согласно ASTM D 1253 – 14.

Для определения нитрит-ионов в водной среде автором был разработан твердофазный аналитический реагент на основе индикаторной композиции

сульфаниловой и хромотроповой кислот, а в качестве матрицы были выбраны сильноосновные анионообменники типа АВ-17 х 8 и DOWEX-1х4. Предел обнаружения нитрит-иона с использованием созданного твердофазного аналитического реагента составил 0.15 мкг, по точности результаты сопоставимы со стандартной МВИ ПНД Ф 14.1:2.3-95 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса». Отметим, что в отличие от известного реактива Грисса, разработанный автором твердофазный аналитический реагент обладает высокой селективностью по нитрит-иону, позволяя проводить анализ в присутствии широкого набора катионов и анионов.

Для определения серосодержащих соединений, обладающих восстановительной активностью, автором был создан твердофазный аналитический реагент на основе ионного ассоциата аниона трииодида с красителем метиленовым голубым. На основе разработанного твердофазного аналитического реагента и индикаторных трубок с сорбентом Силохром С-120 была разработана методика определения серосодержащих соединений в широком диапазоне концентраций в водных средах.

Практическая значимость работы. Определение серосодержащих органических соединений в нефтепродуктах, особенно в дизельных топливах и бензинах, представляет собой весьма актуальную задачу. Присутствие этих соединений в топливах при сжигании приводит к образованию оксидов серы, которые загрязняют атмосферу городов. Для определения серосодержащих соединений в углеводородных средах автором был разработан твердофазный аналитический реагент, в составе которого в качестве хромогенного реагента входил хлоранил, в качестве твердофазного носителя использовался гидроксिलированный силикагель. Разработанный твердофазный аналитический реагент позволяет проводить определение суммарного

содержания серосодержащих соединений в углеводородных средах в диапазоне содержаний 10-500 мг/кг. Разработанный метод имеет сопоставимые характеристики с известным рентгенофлуоресцентным методом (ГОСТ 32139-2013).

Отметим, что все созданные в ходе работы твердофазные аналитические реагенты обладают высокой чувствительностью и стабильностью, могут длительно храниться и позволяют получать воспроизводимые результаты. В ряде случаев впервые предложены аналитические средства для экспресс-определения аналита на месте отбора проб, при этом точность анализа вполне сопоставима с лабораторными методами, предполагающими использование сложных и дорогостоящих приборов.

Наиболее значимые результаты работы. Таким образом, автором впервые были синтезированы новые твердофазные аналитические реагенты на основе кремнеземной, стирольно-дивинилбензольной и целлюлозной матриц с иммобилизованными хромогенными реагентами - бензидином, зеленым Биншедлера, N,N-диэтил-п-фенилендиамином - для определения хлора в водных средах. Впервые на основе реагентной композиции из сульфаниловой и хромотроповой кислот, 2,6-дихлорсульфаниловой и 1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислоты созданы твердофазные аналитические реагенты для определения нитрит-ионов в водных средах.

Впервые на основе трииодида метиленового голубого разработан твердофазный аналитический реагент для определения суммы серосодержащих соединений в водных средах. Синтезирован твердофазный реагент на основе хлоранила и гидроксильированного силикагеля для определения суммы серосодержащих соединений в углеводородных средах.

Особенно следует отметить *практическую значимость работы*: в ходе проведенных исследований были разработаны способы определения

активного хлора, нитритов и серосодержащих соединений с использованием созданных твердофазных аналитических реагентов на основе кремнеземной, стирольно-дивинилбензольной и целлюлозной матриц с иммобилизованными хромогенными реагентами. Разработан способ использования синтезированных твердофазных аналитических реагентов в составе устройства для анализа многокомпонентных водных сред с использованием цифровых средств детектирования на основе сканеров цветных изображений (Патент РФ №2315976, БИ №3, 27.01.2008).

Был разработан индикатор на носителе для определения содержания серосодержащих соединений в автомобильном топливе, способ определения содержания серосодержащих соединений в автомобильном топливе и способ получения индикатора на носителе (Заявка на патент №2017108969 от 17.03.2017).

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 24 публикациях, в числе которых 10 статей (из них 9 – в журналах, рекомендованных ВАК), 10 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях, получены 4 патента, подана заявка на получение патента.

Замечания. Несмотря на несомненные достоинства, диссертационная работа Марченко Д.Ю. не полностью лишена недостатков:

1. Из работы не ясно, как соотносится чувствительность разработанных реагентов для определения нитрит-ионов с уже известными реагентами, предложенными другими авторами.

2. С целью создания твердофазного аналитического реагента для определения серосодержащих соединений в углеводородных средах в качестве твердофазного носителя был использован гидроксильированный

силикагель, из работы не ясно, чем обоснован такой выбор, и исследовались ли другие сорбенты.

3. Как правило, при проведении измерений в режиме отражения в качестве аналитического сигнала используют изменение коэффициента диффузного отражения в зависимости от концентрации аналита. В работе вместо этих данных без обоснования приведены значения условной оптической плотности, которые, как правило, используются при проведении измерений в режиме пропускания.

Указанные недостатки, тем не менее, не снижают общей высокой оценки настоящей диссертационной работы, в которой предложены новые твердофазные аналитические реагенты для экспресс-анализа содержания таких широко распространенных токсикантов, как активный хлор, нитрит-ионы и серосодержащие соединения в водных и углеводородных средах.

Заключение. В работе Марченко Д.Ю. содержится решение актуальной научной задачи: разработаны новые твердофазные аналитические реагенты для количественного экспресс-определения активного хлора, нитрит-ионов и серосодержащих соединений в водных и углеводородных средах; разработан способ использования синтезированных твердофазных аналитических реагентов в составе устройства для анализа многокомпонентных водных сред с использованием цифровых средств детектирования на основе сканеров цветных изображений (Патент РФ №2315976) что является, безусловно, значимым вкладом в развитие новейших методов экспресс-контроля загрязнений, позволяющих получать результат на месте отбора проб или в лаборатории в течение нескольких минут.

Диссертационная работа Марченко Д.Ю. по своей актуальности, новизне, достоверности полученных результатов, практической значимости отвечает всем требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к

кандидатским диссертациям, установленным в п. 9, пп. 13 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в ред. Постановления № 335 от 21.04.2016).

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации. Автор работы заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Официальный оппонент:

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
заведующий кафедрой аналитической
химии имени И.П. Алимарина, доктор химических наук, профессор

А.А. Ищенко

Адрес: 119571 Москва, проспект Вернадского 86

Тел.: +7(903)752-7578

E-mail: aischenko@yasenevo.ru

Подпись А.А. Ищенко заверяю:

Первый проректор ФГБОУ ВО
«Московский технологический университет»



Н.И. Прокопов

26 января 2018 года.