

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
о диссертации МАРЧЕНКО Д. Ю. на тему:
«ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
НИТРИТ-ИОНОВ, АКТИВНОГО ХЛОРА И
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Актуальность темы диссертации Марченко Д.Ю. связана с необходимостью разработки новых усовершенствованных экспрессных и доступных тест-средств химического анализа на основе изучения поведения известных аналитических реагентов в новых условиях иммобилизации и/или в новых условиях их функционирования. К решению этой проблемы диссертант применил концепцию гибридных методов анализа, поскольку именно здесь необходимо сочетание крайне важных для способов химического анализа параметров, связанных с усилением избирательности, чувствительности, с качеством результатов метрологических оценок, для чего дополнительно желательны и оригинальные подходы к выполнению соответствующих конструктивов. Для решения «классических» и новых задач современной аналитической химии в части тест-методов практический интерес представляют соответствующие средства для оценки содержания растворенного хлора и нитрит-ионов. Особое внимание привлекает актуальность быстрого решения задачи по оценке содержания серосодержащих соединений в моторном топливе, когда возникает потребность в разработке новых тест-средств, работающих в среде несмешивающихся с водой органических растворителей.

Таким образом, тема диссертационной работы Марченко Д.Ю. может быть признана актуальной для современной аналитической химии, в этом убеждает также и перечень приведенных в работе и автореферате ссылок на объекты интеллектуальной собственности диссертанта – патенты автора.

Ключевая идея диссертации Д.Ю. Марченко состоит в творческом подходе к проблеме создания и разработки тест-средств, включающем применение основных элементов идеологии гибридных методов анализа, в инновациях к процедуре их создания и в доведении результатов до конечного пользователя в соответствии с соответствующими нормативными документами. Проработка этих основных этапов исследования сформулирована в виде текста диссертации объемом в 114 с. печатного текста, включающего введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов (всего 3 подробно структурированные главы), выводы, библиографический список из 167 наименований, 43 рис., 18 табл. и 2 приложения.

Обзорная часть работы, изложенная в гл. 1, отличается адекватной подборкой материала и рассмотрением всех вопросов, необходимых для дальнейшего изложения темы и содержания диссертации. Примечательно, что диссертант рассматривает системы с лучшим способом применения органических аналитических реагентов различных классов в тест-системах на основе ковалентной и электростатической иммобилизации этих реагентов, называя соответствующие аналитические конструктивы твердофазными аналитическими реагентами. Здесь приведены данные о такого рода реагентах на основе кремнеземных, полистирольных, целлюлозных и других матриц, включая ионообменники, желатину, полиметилметакрилат, ксерогели кремневой кислоты, пенополиуретаны. Этот материал систематизирован и обобщен в 4 таблицах. Диссертанту удалось удачно связать свойства соответствующих систем со способами детектирования аналитического сигнала, здесь кратко рассмотрены твердофазная спектрофотометрия, цветометрия в различных системах измерения цвета, визуальные варианты.

Экспериментальная часть работы изложена в гл. 2. Здесь изложены не только традиционные рубрики – реактивы, растворы, материалы и оборудования, но и, что особенно интересно, уже и исследовательские данные (разд. 2.4 «Приготовление твердофазных аналитических реагентов»), представляющие и собственные разработки диссертанта. Таким образом, отдельные моменты новизны работы, защищенные как объекты интеллектуальной собственности диссертант – патенты (так же, как и тексты новых методик) уже изложены здесь.

Это изготовление листовой целлюлозы с иммобилизованными группами четвертичного аммониевого основания, ковалентная иммобилизация бензидина на кремнеземе и целлюлозе, сорбция Зеленого Биндшедлера и N,N'-диэтил-4-фенилендиамна и хлоранила на кремнеземе, сульфаниловой и хромотроповой кислот на сульфополистироле, аналитические материалы на основе электростатической иммобилизации анионных реагентов на целлюлозной анионообменной матрице и др. В разд. 2.5, 2.6 описаны сами аналитические конструктивы. В разд. 2.7 хорошо описаны основные идеи теории цвета и соответствующий аппарат его описания применительно к методикам, разработанным диссертантом, и, конечно, приведены и сами новые методики. Можно подчеркнуть, что эти разработки автора диссертации с использованием современной распространенной цифровой техники обработки цветных изображений в современных тест-методах используются очень широко.

Обсуждению результатов исследования посвящена гл.3, включающая 6 разделов. Здесь рассмотрена специфика иммобилизации бензидина на целлюлозных и силикагелевых матрицах при определении свободного хлора, сущность этой аналитической реакции, метрология получаемых результатов (табл. 10, с.59); окисление иммобилизованной формы хинониминового красителя Зеленого Биндшедлера и N,N'-диэтил-4-фенилендиамина также при определении растворенного хлора. Сопоставительная оценка возможностей разработанных различными вариантами разработанных тест-методов приведена в табл. 11, 12 (с. 63, 64), из которых следует и согласованность их с требованиями соответствующих СанПин (с. 64). Тем не менее, рецензенту представляется, что уровень обсуждения мог быть несколько усовершенствован выполнением автором и некоторых квантово-химических оценок.

В разд. 3.1.3 диссертантом подробно обсужден материал на основе классического способа определения нитритов на основе реакции Грисса, и на с. 68 высказаны соображения по влиянию матрицы на спектры поглощения соответствующих аналитических форм (лучше бы было сравнивать спектры в нормализованном виде, когда изменение контура будет более отчетливым). Результаты оценок содержания нитрит-ионов в различных объектах рассмотрены в табл. 13

(с. 71), 14 (с. 72) и 15 (с. 74) – в последнем выполнено сопоставление эффективности нового тест-варианта с разработанным ПНДФ.

Оригинальные разработки диссертанта по определению некоторых серосодержащих восстановителей обсуждены в разд.3.2. В водной среде для этого рекомендован ассоциат катионов тиазинового красителя метиленового голубого и трийодид-ионов с работой в индикаторных трубках, однако в утверждение диссертанта о том, что с восстановителям взаимодействует сам ионный ассоциат, представляется некорректным (с. 81), – естественно, это анион I_3^- . Оригинальная разработка по экспресс-оценке содержания серосодержащих соединений в углеводородном топливе на основе образования их окрашенных молекулярных комплексов с хлоранилом изложена в разд. 3.2.2. Интересная и полезная разработка, которую, в варианте индикаторных трубок, по-видимому, - с использованием портативного спектрофотометра ждет расширенное воспроизведение.

Резюмируя содержание диссертации Марченко Д.Ю., можно заключить, что научная новизна работы состоит в том, что в ней разработаны новые тест-средства на основе реакций 4,4'-диаминодифенила, иммобилизованного на эпокси-целлюлозе и N,N'-диэтил-4-фенилендиамина, иммобилизованного на диасорб-сульфо, позволяющие определять активный хлор в воде в тест-вариантах. Предложен вариант осуществления классической реакции определения нитритов на анонообменнике для определения нитрит-ионов в тест-методах и, что особенно интересно, на целлюлозе, модифицированной группами четвертичного аммониевого основания. Разработаны новые аналитические материалы и конструктивы на основе ассоциата катионов метиленового голубого с трийодид-йонами, позволяющие определять сумму серосодержащих восстановителей в воде. Особенно интересны и актуальны разработки по определению серосодержащих соединений в моторном топливе.

Практическое значение выполненных исследований определяется необходимостью разработки экспрессных и широко применяемых тест-средств для оперативного контроля качества вод и моторного (в отношении серосодержащих соединений) топлива для решения различных химико-аналитических задач, доступных для большого круга потребителей. Приведенные диссертантом в Приложениях 1 и 2 (с. 116–136) новые методики подтверждают полезность работы.

Широкое практическое применение могут найти и целлюлозные листы с иммобилизованными группами ЧАО. Результаты работы опубликованы в 10 статьях, доложены на 10 конференциях и защищены 4 патентами РФ.

К диссертанту имеются следующие вопросы:

- 1) в чем отличие используемого термина «твердофазный аналитический реагент» от «иммобилизованный реагент»; поскольку в некоторых случаях, как установлено диссертантом, свойства иммобилизованного реагента несколько отличаются от просто твердофазного, поскольку в некоторых случаях нет четкого ответа на вопрос о причинах удерживания иммобилизованных реагентов, в частности и после аналитической реакции;
- 2) хорошо известна высокая канцерогенная активность бензидина, сохраняются ли эти его свойства в иммобилизованном состоянии;
- 3) из текста диссертации неясно оказывает ли цветовая температура источника освещения на результаты работы с тест-средствами? не считает ли автор, что сведения изображения тест-средства в формате jpg к одному пикселю могло бы улучшить оценок аналитических результатов;
- 4) в ряде случаев диссертации использованы нестрогие формулировки, иногда нечеткая терминология (напр., с. 95 и др. «относительная ошибка»; в табл. 9 не указана размерность результата измерений, на с. 80 неудачно выписан индекс константы растворимости K_S).

Указанные недостатки не затрагивают существа и достоинств работы.

Диссертационная работа Марченко Д.Ю. раскрывает пути создания новых тест-средств на растворенные аналиты и для оценки качества углеводородного моторного топлива по содержанию в них серосодержащих примесей. Найденные решения прошли практическую апробацию и сфера их применения, особенно при оценке качества углеводородного топлива, как инновационных решений, будет расширяться. Это принципиально новый подход к методам аналитической химии, который, безусловно, имеет важное фундаментальное значение и найдет практическое применение. Список публикаций по теме диссертации и их содержание хорошо отражают содержание всей работы.

Таким образом, экспертиза диссертации Марченко Д.Ю. как завершенного исследования позволяет констатировать, что по актуальности, научной новизне, уровню исполнения, достоверности представленного материала и обоснованности обсуждения результатов и выводов по всей работе, практической значимости и публикациям рецензируемая диссертация отвечает требованиями, предъявляемым к кандидатским диссертациям по аналитической химии и отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия, удовлетворяет требованиям ВАК и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 21.04.2016 № 335). Автор диссертации – Марченко Дмитрий Юрьевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Кузнецов Владимир Витальевич

доктор химических наук

(специальности 02.00.02- аналитическая химия,

02.00.01- неорганическая химия), профессор,

заведующий кафедрой аналитической химии,

ФГБОУВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»

125047, Москва, Миусская пл., 9,

Тел.: 8(499)978-91-96;

E-mail: kuzn@muctr.ru

В.В. КУЗНЕЦОВ

20.01.2018 г.

Подпись Кузнецова В.В. удостоверяю:

Ученый секретарь Университета

канд. хим. наук, доцент



Н.К. КАЛИНИНА

Таким образом, экспертиза диссертации Марченко Д.Ю. как завершенного исследования позволяет констатировать, что по актуальности, научной новизне, уровню исполнения, достоверности представленного материала и обоснованности обсуждения результатов и выводов по всей работе, практической значимости и публикациям рецензируемая диссертация отвечает требованиями, предъявляемым к кандидатским диссертациям по аналитической химии и отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия, удовлетворяет требованиям ВАК и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 21.04.2016 № 335). Автор диссертации – Марченко Дмитрий Юрьевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Кузнецов Владимир Витальевич

доктор химических наук

(специальности 02.00.02- аналитическая химия,

02.00.01- неорганическая химия), профессор,

заведующий кафедрой аналитической химии,

ФГБОУВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»

125047, Москва, Миусская пл., 9,

Тел.: 8(499)978-91-96;

E-mail: kuzn@muctr.ru

В.В. КУЗНЕЦОВ

20.01.2018 г.

Подпись Кузнецова В.В. удостоверяю:

Ученый секретарь Университета

канд. хим. наук, доцент



Н.К. КАЛИНИНА