

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И. Менделеева»
Ханов Н.И.
«29» января 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу ТИМОФЕЕВОЙ
Ирины Игоревны по теме: «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ
АММИАКА В БЕТОНАХ И БЕТОННЫХ СМЕСЯХ», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности: 02.00.02 — «аналитическая химия».

Актуальность работы

Проблемы, связанные с анализом микроколичеств веществ в различных матрицах остаются весьма актуальными в современной аналитической химии. В настоящее время в строительной индустрии возникла проблема, связанная с выделением аммиака в воздух помещений новых зданий, построенных по технологии монолитного домостроения. Соответственно, происходит накопление аммиака в воздухе построенных помещений до концентраций, существенно превышающих существующие нормативы. Таким образом, появляется необходимость установления источников поступления аммиака в воздух из бетонов и обеспечения надежного контроля качества бетонных смесей и бетонов в процессе их производства и использования.

Основной причиной выделения аммиака из бетонных конструкций считается щелочной гидролиз карбамида и других соединений азота, входящих в состав различных морозостойких добавок, используемых в процессе изготовления бетонных смесей. Для решения задачи их контроля необходимо адекватное методическое обеспечение. На сегодняшний день разработано достаточно большое количество спектральных, электрохимических, хроматографических, ферментативных и тест-методик

определения карбамида и ионов аммония в различных объектах, за исключением материалов для изготовления бетона, самого бетона и конструкций на его основе. Решением существующей задачи является разработка комплексного методического обеспечения определения карбамида и ионов аммония в вышеперечисленных объектах.

Таким образом, разработка комплекса лабораторных и внелабораторных (экспрессных) методик, включающих новые схемы пробоподготовки, пригодные для внедрения и апробации на реальных объектах строительства, **безусловно, является своевременной и актуальной.**

Представленная на отзыв работа Тимофеевой И.И. состоит из введения, литературного обзора, и трех глав с описанием эксперимента, обсуждением результатов, выводов, списка цитируемой литературы (195 источников). Диссертация написана хорошим литературным языком, оформлена в соответствии с принятыми требованиями, литературный обзор дает представление о состоянии вопроса, связанного с процессами формирования бетона, эмиссии газов из бетонов, причин выделения аммиака. Представлена информация о существующих методах определения ионов аммония и карбамида в различных матрицах. В главе 2 достаточно емко представлены материалы по экспериментальным исследованиям, включающим различные способы отбора проб бетона и бетонных смесей и подготовительные процедуры. В главах 3 и 4 достаточно подробно изложены материалы по предлагаемой методике внелабораторного контроля качества бетонных смесей, вновь разрабатываемые лабораторные методы определения карбамида и ионов аммония в пробах бетона и бетонных смесях, реализованные при выполнении диссертационной работы. Изложенное позволяет говорить, что все исследования проводились на достаточно высоком техническом и инструментальном уровне. Диссертантом также выполнен большой ряд валидационных экспериментов с использованием

модельных и реальных объектов. Таким образом, **достоверность полученных и представленных в диссертации Тимофеевой И. И. экспериментальных данных не вызывает сомнений.**

Научная новизна работы. Основной целью диссертационной работы Тимофеевой И.И. являлась разработка методического обеспечения определения в бетоне и бетонных смесях карбамида и ионов аммония. Представленные автором результаты убедительно свидетельствуют, что поставленная цель была достигнута. Автором предложены, исследованы и оформлены материалы в виде:

1. Скрининг-анализа для определения карбамида в бетоне на основе тест-системы с двухслойной индикаторной трубкой, обеспечивающей селективность и избирательность по отношению к определяемому компоненту;

2. Унифицированной схемы экспресс-анализа образцов бетонных смесей «on site» для определения содержания в них карбамида и ионов аммония;

3. Новой универсальной схемы пробоподготовки при определении легколетучих аналитов в твердофазных образцах в условиях инжекционного анализа, основанная на их микроэкстракционном концентрировании в каплю абсорбирующего раствора;

4. Новой схемы проточно-инжекционного определения ионов аммония в твердофазных пробах, включающая стадию щелочного гидролиза проб и последующего газодиффузионного выделения аналита.

Практическая значимость результатов работы. Диссертантом разработаны и апробированы на реальных объектах методики для лабораторного и внелабораторного контроля качества бетона и конструкций на его основе.

Важнейшим практическим выходом представленной на защиту диссертации является разработка, аттестация и внедрение в ряде

строительных организаций экспрессных методик спектрофотометрического определения карбамида и ионов аммония в бетонных смесях, позволяющих осуществлять внелабораторный контроль их качества. На разработанные методики получены акты внедрения в строительных организациях (4 акта).

Предложенные автором тест-система и автоматизированная методика позволят определять карбамид и ионы аммония экспрессно, с высокой чувствительностью и избирательностью. Методические решения могут быть рекомендованы к использованию в отраслевых институтах и лабораториях, в организациях Ростехнадзора и Роспотребнадзора.

Вопросы и замечания. В литературном обзоре недостаточно полно представлена информация о видах и составах противоморозных добавок, используемых при производстве бетона. Более полная информация была бы представительней и могла бы исключить ошибки в выборе основных прекурсоров в качестве источников выделения аммиака и, соответственно, в обосновании выбора метода анализа. Так, например, в работе лишь упомянуты добавки в бетон, содержащие амины, более того, вещества этиламин и метиламин, которые рассмотрены в работе, не используются в качестве добавок в бетон. А вот такие соединения, как моноэтаноламин и диэтаноламин, используемые в бетонных смесях в качестве интенсификаторов помола, в работе не рассмотрены.

- В обзоре методов практически не представлен метод ионной хроматографии, позволяющий четко идентифицировать, какие соединения выделяются в процессе щелочного гидролиза.
- В части оценки мешающих влияний при разработке спектрофотометрического метода определения карбамида в бетоне и бетонных смесях не исследовано мешающее влияние солей гидразина и гидразингидрата, образующего с п-диметиламинобензальдегидом такое же окрашенное соединение. Особенно, если учесть тот факт, что гидразин и его

соединения используются также в качестве добавок в бетон, позволяющих в широком интервале регулировать консистенцию смесей, а также прочность, водонепроницаемость, морозостойкость и другие характеристики бетонов.

- Не совсем понятна процедура приготовления модельных образцов бетона. Как оценивалась степень извлечения солей аммония после гидролиза? Какой процент остался в смеси? Почему в работе не исследовались смеси с содержанием и карбамида и солей аммония при совместном присутствии? Почему в ряде экспериментов добавляли водные растворы, а не сухие смеси (проточно-инжекционный анализ)?
- В работе не представлены данные по количественному содержанию мешающих компонентов, особенно если учесть, что основной состав бетона - это смеси, содержащие соединения кальция и магния. Какие максимальные концентрации кальция и магния не мешают определению ионов аммония при использовании предложенных объемов и концентраций маскирующих агентов и как эти концентрации соотносятся с реальными составами бетонов.
- Экспериментальные данные не содержат сведений о сходимости и воспроизводимости (СКО) результатов измерений, как на модельных смесях, так и на реальных пробах с добавками.
- Как оценивалось влияние «холостой» пробы на результаты измерения. Не существует ли вероятность загрязнения трактов проточно-инжекционной системы при переходе от незначительных содержаний и большим концентрациям?
- В выводах (стр. 104) рассмотрены и оценены добавки только на морозоустойчивость, тогда как существуют пластифицирующие и водоредуцирующие, стабилизирующие добавки, добавки, регулирующие кинетику твердения, воздухововлекающие, добавки для полусухого вибропрессования, добавки для строительных растворов, ускорители схватывания и т.д.



- Гарантирует ли полученная чувствительность метода то, что данными методами можно пользоваться для прогнозирования эмиссии аммиака с условием разной эксплуатации бетонных конструкций, например при повышенных температурах?

Заключение. В целом, с точки зрения актуальности, научной новизны, практической значимости, объема проведенных исследований работа Тимофеевой И.И. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Указанные выше замечания существенно не влияют на общее впечатление от представляемой к защите работы, которая является завершенным научным исследованием.

Положения, выносимые на защиту, вполне обоснованы, а выводы, сделанные автором, убедительно подтверждены экспериментальным материалом. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, основные результаты которой апробированы в виде сообщений на международных симпозиумах и конференциях и опубликованы в периодической печати (3 статьи в периодической печати, 8 тезисов докладов). Диссертационная работа Тимофеевой И.И. может рассматриваться как квалификационная работа и удовлетворяет критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013г.", а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — «Аналитическая химия».

Отзыв на диссертацию и автореферат подготовлен д.х.н. Крыловым А.И., обсужден на заседании секции Ученого совета 26 января 2015 г., протокол №1.

Руководитель лаборатории, д.х.н.
Председатель секции Ученого Совета,
Руководитель отдела, д. т. н., проф.


А.И.Крылов

Л.А.Конопелько