

Отзыв официального оппонента на диссертацию
Филипповой Марии Викторовны
на тему
**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
АНИЛИНА И ЕГО ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ В ВОДЕ
С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ БРОМИРОВАНИЕМ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 –
Аналитическая химия

Основным результатом представленного исследования является оригинальный, удобный, простой и высокоэффективный метод анализа хлорпроизводных анилина в воде и иных образцах. Основным удобством является возможность использования газового хроматографа с ДЭЗ вместо дорогостоящего масс-спектрометра, а ключевым достижением – разработанный автором метод бромирования аналитов в водной среде. Последующий анализ именно бромпроизводных позволяет повысить на несколько порядков как эффективность экстракции, так и чувствительность инструментального определения.

Актуальность выбранной темы не вызывает сомнения, поскольку проблема контроля загрязнения вод хлоранилинами на современном уровне не была решена на момент начала работы. Значительные различия хлоранилинов в токсичности и низкие значения их ПДК ($0.0001-0.8 \text{ мг/дм}^3$) требовали контроля содержания индивидуальных веществ этого класса, поэтому их определению должно предшествовать разделение, которое наиболее эффективно реализуется с помощью хроматографических методов. Существующие в настоящее время способы газохроматографического определения хлоранилинов требуют применения сложных методов и дорогостоящего оборудования (твердофазная микроэкстракция, хромато-масс-спектрометрия), которые остаются недоступными для большинства лабораторий.

Закономерна сформулированная автором цель работы - разработка новых способов дериватизации, идентификации и определения хлоранилинов в водных средах на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений, поскольку на основе проведенных исследований разработана и аттестована методика количественного химического анализа: «Вода питьевая, природная сточная, атмосферные осадки и снежный покров. Методика измерений массовой концентрации анилина и хлоранилинов методом капиллярной газовой хроматографии (Центр метрологии и сертификации «Сертимет» УрО РАН, № 88-17641- 006 -2014).

Разработанные способы определения хлоранилинов внедрены в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН и применяются для анализа природных, питьевых и артезианских вод различных районов республики Коми. Материалы диссертации использованы при разработке методических рекомендаций к практикуму и чтении лекций по дисциплинам «Хроматография» и «Инструментальные методы анализа» на кафедре химии Института естественных наук ФГБОУ ВПО «Сыктывкарский государственный университет».

Принципиальная научная новизна заключается в том, что для определения хлоранилинов в воде применена реакция бромирования непосредственно в водной пробе с последующим экстракционным концентрированием бромпроизводных и газохроматографическим определением. Для получения бромпроизводных хлоранилинов в воде с выходами близкими к количественному, впервые предложен ряд бромирующих систем с низкой окислительной активностью. Впервые определены хроматографические характеристики хлоранилинов и их продуктов бромирования. При экстракции бромпроизводных хлоранилинов применены высокие соотношения объемов водной и органической фаз. Впервые рассчитаны коэффициенты распределения галогензамещенных анилинов (хлор- и бромсодержащих) в двух экстракционных системах.

Положения, представляемые к защите, не вызывают сомнения в их правильности и обоснованности.

Действительно, применен новый подход к химической модификации анилина и хлоранилинов при их анализе в различных водных объектах;

Разработаны новые бромирующие системы для получения бромпроизводных хлоранилинов непосредственно в водных средах;

способ идентификации хлоранилинов в водных средах также является новым;

Возможно, несколько неудачно сформулировано четвертое положение – газохроматографические способы количественного определения хлоранилинов в водных средах – слишком общее.

Выводы, вне всякого сомнения, можно считать доказанными, важнейшим и обобщающим является первый, о разработке новой схемы анализа.

Соответствие критериям, предъявляемым к диссертациям не вызывает сомнений, основные результаты изложены в 6 статьях (4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК), 1 изобретении, тезисах 9 докладов. Хочется отметить обширные приложения, в которых приведена исчерпывающая информация о сути и результатах проделанной большой и разноплановой экспериментальной и теоретической работы.

Основным достоинством работы является оригинальный и, можно сказать, изящный метод бромирования хлоранилинов.

Все аналиты бромируются в разработанных условиях легко, селективно и практически количественно. Чувствительность ДЭЗ к полученным бромпроизводным увеличивается и выравнивается, что облегчает анализ объектов с сильно различающимся содержанием индивидуальных конгенов. Эффективность экстракции возрастает на несколько порядков, что позволяет сократить время, расход экстрагента и считать степень извлечения близкой к количественной. Более того, бромпроизводные хлоранилинов достаточно хорошо разделяются на простой колонке, что позволяет проводить их количественное определение. Метод уже нашел практическое применение и на его основе автором создан аттестованная методика, внесенная в реестр.

Одного этого результата уже было бы достаточно для диссертации, однако на пути к такому достижению автору пришлось проделать ряд весьма разноплановых исследований.

В частности, были определены линейно-логарифмические индексы удерживания для всех исследованных аналитов и их бромпроизводных,

установлены коэффициенты распределения для используемых экстракционных систем

Оптимизация условий газохроматографических измерений была проведена по всем полагающимся в аналитической химии параметрам. Были измерены скорости окисления бромхлоранилинов бромом в присутствии широкого круга стабилизирующих добавок. Взаимодействие аминокислот с галогенами на скорость и направление реакций было изучено

подробно и получены интересные сведения. Проведено исследование дополнительной дериватизации бромхлоранилинов по аминогруппе и влияние на удерживание и разделение, исследованы промежуточные продукты бромирования. Вся эта работа, составляющая основной объём диссертации, в некотором смысле не столь важна, поскольку основной прорыв достигнут за счет великолепного метода бромирования. Однако, она дает нам возможность судить о квалификации г-жи Филипповой, как химика-аналитика – и в высокой квалификации не остается сомнений. Особенно радует стремление диссертанта постичь суть происходящих химических превращений. Это достаточно редкое явление сегодня, большинство работ сфокусировано на аналитических аспектах.

Вполне простительны некоторые недочеты в такой интерпретации, поскольку они требуют еще и квалификации химика-органика, что выходит за рамки требований, предъявляемых к данной работе. Тем не менее, на некоторых дискуссионных моментах я хотел бы остановиться.

1. Механизм бромирования и влияние добавок на соотношение бромирования/окисления. Автор полагает, что уменьшение концентрации свободного брома приводит к замедлению окисления. Такое изменения селективности, на мой взгляд, маловероятно. Скорее, происходит уменьшение скорости обеих реакций за счет уменьшения концентрации, и окисление – вторичный процесс – просто не успевает пройти за несколько минут в заметной степени. Если бы было практически возможно провести бромирование за доли секунды. Добавки аминокислот или бромида калия, вероятно, не понадобились бы.
2. Автор постоянно предполагает причиной аномального поведения орто-замещенных анилинов наличие водородной связи между аминогруппой и атомами галогена. На мой взгляд, более важным является стерическое влияние, приводящее к выведению аминогруппы из плоскости кольца.
3. Странным выглядит утверждение о стерическом препятствии захват электрона. Электрон так мал...
4. К сожалению, не рассмотрена возможность присутствия природных бромхлоранилинов и броманилинов в водной среде, что может искажать результаты анализа
5. Не рассмотрен такой источник поступления хлоранилинов в окружающую среду, как лекарственные препараты (диклофенак, клофелин)
6. Было бы методологически правильнее использовать в качестве внутреннего стандарта не дибромдиметоксибензол, а какое-нибудь производное анилина
7. Не приведены конкретные примеры пагубного влияния хлоранилинов на окружающую среду.

Недостатки эти относятся к интерпретации второстепенных фактов и не снижают общего благоприятного впечатления от работы.

Увенен, Мария Викторовна Филиппова заслуживает присуждения ей искомой научной степени.

Никифоров В.А.
К.х.н., Зав. Лабораторией изучения процессов миграции СОЗ
НИЦЭБ РАН

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экологической химии в Российской академии наук
НИЦЭБ РАН

Отдел кадров

Никифоров В.А.
Зав. Лабораторией изучения процессов миграции СОЗ

Никифорова И.В.
Зав. Кадровой службой

22 августа 2014 г.

