

ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертационной работе ФИЛИППОВОЙ Марии Викторовны на тему «Газохроматографическое определение анилина и его производных в воде с предварительным бромированием», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Работа М.В. Филипповой посвящена актуальной проблеме определения следов высокотоксичных ароматических соединений группы анилина в водных средах методами хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку анилины являются распространенными загрязнителями из-за их хорошей растворимости в воде и широкого использования в химической и фармацевтической промышленности. Известны случаи серьезных экологических катастроф, связанных с массовым загрязнением природных поверхностных вод токсичными ароматическими соединениями при аварийных сбросах этих веществ химическими фабриками.

Автор ставил перед собой цель разработать новые способы дериватизации, идентификации и определения хлоранилинов в водных средах на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций. Для ее достижения автору предстояло разработать новый способ бромирования анилинов в водной фазе с их последующей жидкостной экстракцией малыми количествами растворителя-экстрагента и «вторичной» дериватизацией фторсодержащими ацетилирующими реагентами. Подобный подход должен был позволить решить основные проблемы, возникающие при определении малых содержаний этих веществ. Как отмечает автор, анилины достаточно хорошо растворимы в воде, а бромирование должно было увеличить их гидрофобность и резко повысить степень их извлечения из водных сред органическими растворителями с применением прогрессивных методов микрожидкостной экстракции.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и прило-

жений. Работа изложена на 132 страницах, содержит 47 рисунков и 31 таблицу.

В обзоре литературы дана краткая характеристика физических и химических свойств хлоранилинов, описаны основные пути их использования в промышленности и поступления в биосферу. Приведены данные об их токсичности в различных водных объектах. Показано, что существенные различия токсических свойств хлоранилинов и их широкая номенклатура требуют применения методов хроматографии в сочетании с селективным и масс-спектрометрическим детектированием. На основании анализа литературных источников подтверждены предложенные в диссертации подходы по повышению гидрофобности аналитов путем их превращения в соответствующие бромпроизводные.

Экспериментальная часть работы состояла в том, что автору было необходимо разработать и испытать ряд бромлирующих систем, обеспечивающих снижение окислительной активности молекулярного брома и повышение выхода бромпроизводных хлоранилинов, выбрать дериватизирующие агенты и условия дериватизации, позволяющие обеспечить наиболее высокую чувствительность определения. Кроме того, автору предстояло разработать методики определения производных анилина в водных средах, провести их валидацию и метрологическую аттестацию.

В **главе 1** приведены методики эксперимента, приведен перечень оборудования и реактивов. Для выполнения работ автор использовал современную хроматографическую и хромато-масс-спектрометрическую технику, в полной мере позволяющую решать задачи определения малых концентраций токсикантов в природных объектах.

В **главе 2** представлены результаты изучения процесса бромирования анилинов в водной среде и получения производных бромированных хлоранилинов по аминогруппе. Показано, что высокий окислительный потенциал брома приводит к окислению продуктов бромирования и снижает их выход. Для устранения этого мешающего влияния автор проверил возможности бро-

мирования в присутствии аминокислот и использование бромлирующих систем с бромид-анионами. Установлено, что оптимальной средой для получения бромпроизводных хлоранилинов оказались растворы глицина с концентрациями в диапазоне 0.05-0.1 М.

Для проведения дополнительной дериватизации бромпроизводных хлоранилинов по NH_2 -группе автором были выбраны наиболее доступные ацилирующие агенты: трифторуксусный ангидрид (TFAA), пентафторвалериановый ангидрид (PFPA), гептафтормасляный ангидрид (HFBA) и пентафторбензоил хлорид (PFBCl). Результаты, полученные при сравнении различных дериватирующих агентов, показали, что использование трифторуксусного ангидрида при дериватизации веществ рассматриваемой группы наиболее эффективно.

В главе 3 представлены результаты изучения закономерностей жидкостной экстракции хлоранилинов и их бромпроизводных. Автором впервые определены коэффициенты распределения бромпроизводных хлоранилинов для систем вода/гексан и вода/толуол. Поскольку в результате бромирования хлоранилинов удалось значительно улучшить экстракционные свойства определяемых веществ, в аналитический цикл определения хлоранилинов в питьевых, природных водах и атмосферных осадках была включена микрожидкостная экстракция. Этот способ позволяет извлекать гидрофобные вещества из водных сред при соотношении водной и органической фаз 1 : 1000. Его применение позволило снизить предел обнаружения хлоранилинов до 10 нг/л, что представляется рекордным результатом.

В главе 4 приведены газохроматографические характеристики бромпроизводных хлоранилинов; методами газовой хроматографии с селективным и масс-спектрометрическим детектированием проведена оценка эффективности химической модификации хлоранилинов. Показано, что по сравнению с немодифицированными формами чувствительность определения незамещенного анилина в виде его бромпроизводного возрастает более чем на шесть порядков, монохлоранилинов – на 4-5 порядков, дихлоранилинов – на

2-3 порядка, а трихлоранилинов – более чем на порядок. Были определены хроматографические индексы удерживания не только для полностью бромированных аналитов, но и продуктов их неполного бромирования. Автор обсуждает зависимость индексов удерживания от числа атомов брома в молекуле. На основе полученных результатов автором была разработана и метрологически аттестована методика определения производных анилина в природных и сточных водах с диапазоном определяемых концентраций 0.02-1.00 мкг/л. Столь низкие пределы обнаружения свидетельствуют о высоком качестве научной и методической работы, позволившей получить эффективный практический результат.

Следует отметить, что предложенные автором подходы могут быть эффективно использованы не только при определении производных анилина в природных и сточных водах, но и в биологических жидкостях организма человека. Так, анилин, его производные могут быть определены по предлагаемым методикам в моче, а также, после некоторой модификации и оптимизации в слюне, цельной крови, плазме и сыворотке при химико-токсикологических и судебно-химических исследованиях. Подобный же подход может быть применен и для определения других летучих ядов, поведение которых сходно с поведением веществ изучаемой группы. Это повышает актуальность работы, способствует ее продолжению и совершенствованию.

Вместе с тем, по работе хотелось бы высказать ряд вопросов и замечаний:

1. В тексте автореферата не удалось найти важные детали методик подготовки проб, а именно условий бромирования, экстракции, концентрирования, дериватизации; обсуждены только методические аспекты. Исходя только из текста автореферата неясно, какие объемы толуола использовали для экстракции. Как получали трифторацетильные производные, и какой объем реагента использовали для этих целей? Как удаляли избыток реагентов после дериватизации? Не наблюдались ли при этом потери аналитов? Почему не использовали MBTFA,

применение которого не требует удаление избытка реактива после дериватизации и может существенно снизить возможные потери анализов?

2. При описании методики кратко указано, что количественные измерения проводили методом внутреннего стандарта. Известно, что выбор внутреннего стандарта при многокомпонентном анализе является одним из ключевых моментов. Желательно было бы привести критерии выбора внутреннего стандарта, его преимущества перед другими возможными кандидатами, охарактеризовать известные примеры использования этого вещества, вероятность его обнаружения в анализируемых объектах и способность оперативно контролировать надежность всех этапов пробоподготовки. В работе этой информации нет.
3. Из текста диссертации неясен следующий момент: впервые или нет предложена используемая схема бромирования? Если не впервые, то чем она отличается от известных ранее вариантов?
4. Что понимает автор под «адаптацией индексов удерживания для анализа с детектором электронного захвата»? В чем разница между хроматографическими условиями для ГХ-МС и ГХ-ЭЗД?
5. Почему при определении анилинов в поверхностных водах к 250 см³ водной пробы добавляют 0.5 см³ экстрагента-толуола, а в методике определения тех же веществ в сточных водах к 25 см³ добавляют 1.0 см³ толуола? Это вариант заявленной в работе микрожидкостной экстракции или это обычная жидкостная экстракция? Из текста диссертации следует, что при микрожидкостной экстракции объем органической фазы в 1000-2000 раз меньше водной. Исследовали ли экстрагенты на наличие фоновых целевых веществ?
6. В работе проведена метрологическая оценка составляющих погрешности по следующим параметрам: погрешность массовой концентрации соединений, погрешность градуировочных функций, погрешность отбора аликвотной части проб воды и введения внутреннего

стандарта, погрешность измерения аналитического сигнала. При этом нет данных о более значимых составляющих, обусловленных неполнотой бромирования, неполнотой экстракции, неполнотой получения ацильных производных, потерями при удалении избытка реагента для дериватизации, влиянием различных органических загрязнений в сточных водах на процессы извлечения, дериватизации и анализа.

7. На каких уровнях определяемых содержаний валидировали методику? Какие факторы являются наиболее значимыми для малых, средних и высоких концентраций? Нет данных о результатах анализа проб с известным введенным содержание определяемых веществ. Поэтому неясны источники формирования погрешности определения целевых аналитов.

Несмотря на высказанные замечания, диссертация по актуальности, новизне и ценности теоретических и практических результатов удовлетворяет современным критериям ВАК, предъявляемым к диссертациям, установленным п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ 30 января 2002 г. № 74, а ее автор – Филиппова Мария Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории

токсикологии ФГБУ "ННЦ наркологии"

Минздрава России, доктор химических наук



С.А. Савчук

Подпись С.А. Савчука ЗАВЕРЯЮ Ученый

секретарь ФГБУ "ННЦ наркологии"

Минздрава России, к.б.н.



Е.В.Борисова

01.09.2014г.