

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Тимофеевой Ирины Игоревны «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

В последнее время возрос интерес к проблеме, связанной с выделением аммиака в воздух новых зданий, построенных по технологии монолитного домостроения, что приводит к их непригодности для использования. Поэтому актуальной задачей является установление источников поступления аммиака в воздух из бетонов и обеспечения контроля качества бетонных смесей в процессе их производства и перед укладкой на строительных площадках. Основной причиной выделения аммиака из бетонных конструкций считается щелочной гидролиз карбамида и солей аммония, входящих в состав морозостойких добавок, используемых в процессе изготовления бетонных смесей. Поскольку в настоящее время практически не разработаны методические подходы, обеспечивающие контроль за содержанием в бетонах карбамида и ионов аммония, тема диссертационной работы Тимофеевой И.И. является актуальной.

**Научная новизна работы** Тимофеевой И.И. заключается в разработке новой универсальной схемы пробоподготовки при определении легколетучих аналитов в твердофазных образцах в условиях циклического инъекционного анализа, основанной на их микроэкстракционном концентрировании в каплю абсорбирующего раствора; а также новой схемы проточно-инжекционного определения аммония в твердофазных пробах, включающей стадию щелочного гидролиза проб и последующего газодиффузионного выделения аналита.

Предложена схема экспресс-анализа образцов бетонных смесей для определения содержания в них карбамида и аммония, а также тест-система для скрининг-анализа бетонных смесей на содержание карбамида.

**Практическая значимость работы** состоит в разработке экспрессных методик определения карбамида и аммония в бетонных смесях, позволяющих осуществлять внелабораторный контроль их качества. Автором предложена тест-система, позволяющая визуально фиксировать содержание карбамида в бетонных смесях по изменению цвета индикаторной трубки. Для лабораторного контроля качества бетонов разработаны автоматизированные методики определения карбамида и аммония на принципах проточного анализа, обеспечивающих высокую чувствительность и селективность.

Высокая практическая значимость диссертационной работы дополнительно подтверждена аттестацией методик внелабораторного анализа качества бетонных смесей и внесением их в Федеральный реестр (приложения 5 и 6 диссертации), а также актах о практическом использовании результатов диссертации различными строительными компаниями (приложения 1-4 диссертации).

Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка, 22 таблицы и 8 приложений. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов и библиографического списка, включающего 195 наименований.

Во введении четко сформулированы цель и задачи исследования.

В обзоре литературы приведены данные о составе и свойствах бетонных смесей и бетонов, а также сведения о различных добавках, улучшающих технические характеристики бетонных смесей, в том числе о противоморозных добавках, введение которых является технологически наиболее простым, удобным и экономически выгодным способом зимнего бетонирования. Именно введение морозостойких добавок, содержащих карбамид и соли аммония, которые в щелочной среде при повышенной влажности гидролизуются с образованием аммиака, является основной причиной загрязнения воздуха в жилых помещениях аммиаком.

Далее автором рассматриваются известные методы определения карбамида и ионов аммония в различных объектах, в том числе автоматизированные проточные методы, приводятся различные способы детектирования аналитов. Обсуждаются различные подходы к устранению матричных эффектов с использованием методов разделения и концентрирования. Особое внимание уделяется парофазной микроэкстракции и мембранной газовой диффузии как наиболее эффективным методам выделения и концентрирования летучих аналитов. Автор отмечает, что, несмотря на большое количество работ, посвященных определению карбамида и ионов аммония, в основном развиваются методы их определения в жидких и газовых средах. Это ставит под сомнение возможность непосредственного использования этих методов для анализа бетонов. В обзоре рассмотрены также тест-методы анализа применительно к определяемым веществам.

Обзор литературы изложен на 42 страницах, написан четко, логично, грамотным литературным языком. Он легко читается и содержит много полезной и нужной



информации. На основании анализа литературных данных автор делает обоснованный вывод о необходимости разработки комплекса методик, как для внелабораторного, так и лабораторного контроля качества бетонов по показателям содержания в них карбамида и аммония, а с учетом необходимости выполнения массовых анализов, разработки проточных методик и формулирует основные задачи исследования.

В экспериментальной части работы приведены сведения об оборудовании и реактивах, а также методики приготовления растворов и модельных образцов.

Поскольку, как указано в диссертации, «срок годности бетонных смесей ограничен 1-2 часами» (стр. 49), определение аммония и карбамида необходимо проводить непосредственно на строительных площадках в течение 10 мин. Для решения этой задачи автор выбрала простой в аппаратном оформлении, экспрессный спектрофотометрический метод определения ионов аммония по реакции образования индофенольного комплекса, а карбамида по реакции образования основания Шиффа. Предварительно были оптимизированы условия проведения реакций, что позволило, например, существенно сократить время образования индофенольного комплекса по сравнению с описанными в литературе. Большое внимание автор уделяла выбору экстрагентов для количественного извлечения определяемых веществ из бетонных смесей, а также устранению мешающего влияния различных ионов. Несомненным достоинством работы является разработка индикаторных трубок для проведения скрининг анализа на содержание карбамида в бетонных смесях. Хотелось бы отметить оригинальное решение проблемы селективности за счет дополнительного слоя сорбента, содержащего компоненты (аскорбиновую кислоту и иодид калия), способные обеспечить селективность определения.

Для выполнения массовых анализов в работе разработаны автоматизированные методики определения прекурсоров аммиака в бетонах с использованием различных схем проточного анализа. Для проточного определения аммония предложены два варианта методик на принципах циклического инъекционного анализа (ЦИА) и проточно-инъекционного анализа (ПИА) со спектрофотометрическим детектированием. Оба варианта основаны на выделении аммиака из анализируемой пробы и последующей парофазной микроэкстракции для его селективного выделения и концентрирования в варианте ЦИА или газодиффузионном выделении аналита для проточно-инъекционного анализа.

Автором проделана большая работа по оптимизации условий проведения парофазной микроэкстракции: изучено влияние концентрации гидроксида натрия, необходимого для конверсии ионов аммония в аммиак, концентрации фосфорной кислоты в поглотительном растворе, различные способы перемешивания суспензии пробы при различной температуре. Для дальнейшего спектрофотометрического определения ионов аммония использована реакция образования индофенольного комплекса.

Схема проточно-инжекционного анализа основана на газодиффузионном выделении аммиака, полученного в результате щелочного гидролиза пробы, и его диффузии через мембрану газодиффузионной ячейки в поглотительный раствор, содержащий смесь двух кислотно-основных индикаторов. Поступление аммиака в поглотительный раствор изменяет значение pH раствора и его окраску. Выбор этого способа спектрофотометрического детектирования для схемы ПИА обоснован, поскольку данная реакция отличается отсутствием кинетических ограничений. Основные сложности для реализации данной схемы анализа – способ доставки аммиака в газодиффузионную ячейку и выбор материала мембраны ячейки автором успешно преодолены.

На спектрофотометрическое определение ионов аммония могут влиять летучие амины, такие как метил- и этиламин. Специально проведенное исследование с использованием метода ГХ-МС показало отсутствие этих соединений в пробах бетона.

Для определения карбамида в бетонах разработана автоматизированная спектрофотометрическая методика определения на принципах ЦИА, поскольку этот метод обеспечивает полноту протекания реакции образования основания Шиффа.

Таким образом, цели и задачи, поставленные в диссертации, достигнуты и выполнены полностью. Диссертантка показала хорошее владение материалом исследований, базирующееся на современных публикациях по тематике работы. Диссертационная работа Тимофеевой И.И. выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Выводы, сделанные автором, сомнений не вызывают. Положения, выносимые на защиту, хорошо экспериментально обоснованы в тексте диссертации.

Достоверность полученных данных подтверждена большим объемом результатов, полученных с привлечением современных физико-химических инструментальных методов.

Работа написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.



Результаты исследований Тимофеевой И. И. опубликованы в 3 статьях и 8 тезисах докладов. Автор докладывала о результатах работы на представительных научных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По тексту диссертации можно сделать некоторые замечания:

1. В работе указано: « Разработанная методика скрининг-анализа бетонных смесей обеспечивает экспрессное определение карбамида...» (стр.83), но как следует из табл.13 диссертации, предложенная для этой цели тест-система способна обнаружить карбамид при его содержании  $>20$  мг/кг. В диссертации нет данных о получении цветовой шкалы, с помощью которой можно было бы определять содержание карбамида. То есть речь идет об обнаружении, а не определении этого соединения.
2. Схема проточно-инжекционного анализа при определении ионов аммония в бетонах включает спектрофотометрическое определение с использованием смеси двух кислотно-основных индикаторов. Хотелось бы более подробного объяснения, почему именно эти индикаторы (крезоловый красный и тимоловый синий) были взяты для этой цели.
3. Автоматизированные проточные методики определения солей аммония в бетонах включают щелочной гидролиз, сопровождающийся выделением аммиака. Гидролизуется ли в этих условиях карбамид?
4. Для получения индикаторного порошка в работе изучена возможность модифицирования 10 различных сорбентов п-диметиламинобензальдегидом (стр.79). В работе не обсуждается, почему именно в случае Силохрома С-120 наблюдается наиболее контрастная окрашенная зона. Может быть это связано с такими характеристиками сорбентов, как площадь удельной поверхности, диаметр пор, размер частиц. К сожалению, в работе этих данных нет.
5. В работе редко, но встречаются терминологические неточности и опечатки, так, например, « добавляли 0,1мл раствора ионов аммония» (стр.88). Следовало написать « добавляли раствор хлорида аммония». В подписи к рис. 22 должны

быть указаны концентрации карбамида и п-диметиламинобензальдегида, однако дважды указана только  $C_{CO(NH_2)_2}$ .

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку представленной работы.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что работа «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Тимофеева Ирина Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
кафедры аналитической химии  
Химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
доктор химических наук  
Тихомирова Татьяна Ивановна

 Тихомирова Т.И.

Почтовый адрес:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,  
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет,  
кафедра аналитической химии

Телефон:

+7 (495) 939-55-18


e-mail:

tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Подпись Тихомировой Т.И. удостоверяю.

Декан Химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
академик РАН, профессор  
Лунин Валерий Васильевич



 Лунин В.В.

29 января 2015 г.