

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора Гармонова Сергея Юрьевича на диссертацию Тимофеевой Ирины Игоревны «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях», представленную в диссертационный совет Д 212.232.37 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы. Диссертационная работа Тимофеевой И.И. посвящена разработке комплекса методик определения карбамида и ионов аммония в бетонных смесях и бетонах в лабораторных и внелабораторных условиях. Данные соединения входят в состав различных морозостойких добавок, широко используемых в процессе изготовления бетонных смесей, и являются источниками выделения аммиака в воздух помещений, причем масштабность этой проблемы обуславливает необходимость как экспрессной оценки процессов эмиссии поллютанта и его прекурсоров, так и контроля качества бетона в процессе производства и использования в строительстве. При этом в настоящее время отсутствуют комплексные методические подходы по определению карбамида и ионов аммония в бетонах и бетонных смесях при использовании тест-методов анализа, а также недостаточно проработаны способы выделения, концентрирования ионов аммония и определения мочевины в условиях проточного анализа. Таким образом, актуальность данного диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Новизна исследования и полученных результатов. Разработана общая схема анализа ионов аммония и карбамида в бетонных смесях, включающая пробоотбор, извлечение аналитов из пробы в водную фазу, фильтрацию и проведение спектрохимической реакции в полученном фильтрате. Выявлены факторы повышения экспрессности спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях по реакции образования индофенольного комплекса и мочевины с 4-диметиламинобензальдегидом путем изучения условий образования аналитической формы в зависимости от природы, состава реакционной смеси и температуры, что позволило значительно сократить время проведения реакции по сравнению с условиями, описанными в литературе.

Предложена тест-система с двухслойной индикаторной трубкой для тест-определения бетонных смесей на содержание в них карбамида, обеспечивающая устранение мешающего влияния примесных компонентов, при этом оптимизированы: концентрация реагента, диаметр трубки и высота селективного слоя для получения контрастности изменившего окраску индикаторного порошка.

Разработана новая универсальная схема пробоподготовки при определении ионов аммония в порошке бетона в условиях циклического инъекционного анализа, основанная на их переводе в форму аммиака и

микроэкстракционном его концентрировании в каплю абсорбирующего раствора нелетучей фосфорной кислоты с пределом обнаружения аммиака 30 мкг/кг и производительностью – 4 пробы в час.

Разработана новая схема проточно-инжекционного определения ионов аммония в твердофазных пробах бетона, включающая стадию щелочного гидролиза проб, последующего газодиффузионного выделения аналита и спектрофотометрического детектирования с использованием смеси кислотно-основных индикаторов (крезолового красного и тимолового синего) с пределом обнаружения – 8 мкг/кг и производительностью – 10 проб в час.

Разработана автоматизированная методика определения мочевины на принципах ЦИА, при этом подобраны условия обеспечения полноты протекания реакции Шиффа и повышения чувствительности спектрофотометрического детектирования в режиме остановленного потока при 415 нм с пределом обнаружения 6 мг/кг и производительностью 25 проб в час.

Значимость для науки и практики результатов диссертации, возможные конкретные пути их использования. Выполненная диссертационная работа имеет несомненную практическую значимость. На основании проведенных экспериментальных исследований разработаны, аттестованы и внедрены в ряде строительных организаций методики определения карбамида и ионов аммония в бетонных смесях, позволяющие оперативно осуществлять контроль их качества. Несомненную перспективу для использования имеет предложенная тест-система, предназначенная для внелабораторного анализа бетонных смесей, позволяющая визуально фиксировать содержание в них карбамида по изменению цвета селективного слоя индикаторной трубки. Автоматизированные методики определения карбамида и ионов аммония на принципах проточных методов позволяют проводить лабораторный контроль качества бетонов с высокой чувствительностью и избирательностью анализа.

Предложенные в диссертации методические подходы могут быть использованы для экологического мониторинга карбамида и ионов аммония как прекурсоров эмиссии аммиака в зданиях и сооружениях, особенно бетонных стен новых домов, построенных по технологии монолитного строительства, а также рекомендованы в строительстве для применения в рамках проведения сертификации бетонов и бетонных смесей.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных экспериментальных методов. Высокая степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается адекватностью и обоснованностью выбора физико-химических методов анализа, грамотным планированием исследований, достаточным и достоверным экспериментальным материалом, наглядными иллюстрациями и табличными данными, тщательно проведенной статистической обработкой результатов экспериментов.

Оценка содержания и оформления диссертации. Диссертационная работа, объемом 138 страниц, содержит 33 рисунка, 22 таблицы и 8 приложений (акты внедрений, свидетельства об аттестации разработанных методик и матрицы для циклического инъекционного спектрофотометрического определения ионов аммония и карбамида в бетонах). Обзор литературы и обсуждение результатов базируются на публикациях отечественных и зарубежных авторов, перечень которых включает 195 источников.

Структура диссертации в целом традиционна. После введения, обзора литературы по составу бетонов и их компонентам, преимуществам и недостаткам известных методов определения карбамида и ионов аммония, приемов их разделения и концентрирования, следуют три главы, включающие экспериментальную часть, собственные результаты и их обсуждение. Первая из них – посвящена детальному описанию приборов, реактивов и оборудования. Последующая экспериментальная глава 3 содержит описание общей схемы и методического обеспечения экспрессного внелабораторного контроля качества бетонных смесей, включая разработку методик спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях по реакции образования индофенольного комплекса и мочевины с 4-диметиламинобензальдегидом, а также тест-определения мочевины в бетонных смесях. В последней, четвертой, главе содержатся результаты по разработке методик циклического инъекционного спектрофотометрического определения карбамида и ионов аммония, включающие стадию парофазной микроэкстракции и проточно-инъекционного спектрофотометрического определения ионов аммония, включающую стадию выделения ионов аммония методом газовой диффузии.

Несомненным достоинством диссертационной работы является разработанный комплексный подход к определению карбамида и ионов аммония в бетонных смесях и бетонах для контроля их качества как в лабораторных, так и во внелабораторных условиях. При этом выбор избирательных и чувствительных реагентов для спектрофотометрического определения ионов аммония и карбамида в бетонах и бетонных смесях, тщательный поиск рабочих условий их определений, использование парофазной микроэкстракции и мембранной газовой диффузии для выделения и концентрирования аналитов, обеспечили новизну решения поставленной задачи – создания индикаторных трубок для тест-определения карбамида в бетонах, бетонных смесях и автоматизации лабораторного анализа этих прекурсоров аммиака при использовании методов циклического инъекционного и проточно-инъекционного анализа с достаточно высокой чувствительностью и избирательностью.

Безусловно, работа вносит определенный вклад в развитие и расширение возможностей проточных и тест-методов определения ионов аммония и мочевины, что весьма важно для автоматизации, экспрессности лабораторного и внелабораторного анализа строительных материалов -

бетонов и бетонных смесей, учитывая, что проблема контроля их качества имеет большое экологическое значение в строительстве.

Выводы полностью соответствуют поставленным задачам и основным научным положениям, описываемым в главах собственных исследований, что характеризует логическую завершенность диссертации. Содержание автореферата полностью соответствует и основным положениям и выводам диссертации; и автореферат, и диссертационная работа Тимофеевой И.И. полностью соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Результаты диссертационных исследований опубликованы в 11 работах, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 1 статья в зарубежном журнале и 8 тезисов докладов. Результаты исследований широко обсуждены на ряде представительных научных конференций и конгрессов.

Диссертация написана хорошим литературным языком, оформлена в соответствии с действующими требованиями.

Замечания по содержанию и оформлению работы. Возражений принципиального характера к диссертационной работе не имеется. Однако к числу замечаний и пожеланий можно отнести следующее:

1. Не понятно, как проводилась оценка эффективности извлечения мочевины из бетонов и бетонных смесей при разработке способов ее выделения в водную фазу, оказывала ли при этом влияние кратность экстракции на степень извлечения аналита?

2. При оценке правильности методик спектрофотометрического определения ионов аммония и мочевины в бетонах и бетонных смесях необходимо было использовать сравнительные методы определения этих аналитов, основанные на других принципах, например электрохимические и хроматографические методы, а также расширить диапазон вводимых содержаний аналитов, при этом не представлены значения S_r (табл. 8, 11).

3. Не будет ли оказывать мешающее влияние мочевина при определении ионов аммония методами циклического инъекционного и проточно-инъекционного анализа?

4. Какова стабильность селективных слоев индикаторных трубок для тест-определений мочевины в бетонных смесях, что важно при последующем использовании разработанных тест-систем на практике?


5. Есть замечания по отклонению от принятых правил оформления диссертаций: так, неправильно представлен перенос табличного материала на следующие страницы (табл. 2 на с. 22-23, табл. 3 на с. 24-25, табл. 7 на с. 64-65, табл. 18 на с. 98-99); не пронумерованы схемы представленных в диссертации химических реакций; для облегчения восприятия материала нумерация таблиц и рисунков обычно ведется в рамках отдельных глав, а не используется сквозная нумерация по всей диссертации.

Впрочем, отмеченные недостатки и замечания не носят принципиального характера и не влияют на достаточно высокую оценку представленной к защите диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Тимофеевой И.И. «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая по актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Тимофеева Ирина Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент

Профессор кафедры аналитической химии,
сертификации и менеджмента качества
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», д-р хим. наук, профессор

 Гармонов С.Ю.

420015, г. Казань,
ул. Карла Маркса, д. 68
тел.: +7 (843) 231-89-10
Электронная почта: serggar@mail.ru

