

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке Уральского
федерального университета имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина
Кружаев Владимир Венедиктович

«20» октября 2014 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Андреева Юрия Александровича

«Идентификация и определение полихлорфенолов в воде
газохроматографическим методом»,

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

Одной из актуальных задач современной аналитической химии является контроль состояния различных объектов окружающей среды, в том числе водных. Одними из наиболее опасных загрязняющих веществ являются полихлорфенолы, которые могут образовываться при разложении ряда хлорорганических пестицидов, хлорировании воды, в результате водоподготовки, а также попадать в окружающую среду в процессе производства, хранения и транспортировки. Содержание полихлорфенолов в водных объектах регламентируется чрезвычайно низкими значениями ПДК: от 0,1 до 9 мкг/дм³ в зависимости от вида водоиспользования. Для достижения таких значений пределов определения полихлорфенолов хроматографическими методами аналиты как правило подвергают дериватизации. Между тем, наиболее распространенный вариант химического модифицирования предполагает использование уксусного ангидрида, входящего в список прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации ограничен и в отношении которых устанавливаются особые меры контроля. В связи с этим, тема диссертационного исследования Ю.А. Андреева, посвященного поиску

альтернативных методов дериватизации полихлорфенолов, является актуальной.

Научная новизна исследования и полученных Ю.А. Андреевым результатов заключается в том, что автором обоснован способ подготовки проб воды, содержащих полихлорфенолы, основанный на переводе последних в монохлорацетилпроизводные действием ангидрида монохлоруксусной кислоты; установлены условия максимальной конверсии полихлорфенолов в процессе дериватизации; показано, что предложенные условия пробоподготовки позволяют осуществлять идентификацию и определение полихлорфенолов в их смеси методом газовой хроматографии и снизить пределы их обнаружения; впервые методом хромато-масс-спектрометрии доказано образование монохлорацетатов полихлорфенолов при их дериватизации действием ангидрида монохлоруксусной кислоты; получены и интерпретированы масс-спектры монохлорацетатов три- и тетрахлорфенолов, позволяющие проводить их однозначную идентификацию в пробах сложного состава.

Диссертационная работа Андреева Ю.А. имеет традиционную структуру и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 135 наименований.

В обзоре литературы (первая глава) систематизированы сведения об областях применения полихлорфенолов, их токсичности и источниках поступления в водные объекты. Проанализированы методы определения полихлорфенолов, показана необходимость проведения предварительного концентрирования или дериватизации рассматриваемых соединений для достижения низких пределов их обнаружения в водных объектах. Рассмотрены возможные способы получения производных полихлорфенолов, а также их дериватизации при определении хроматографическими методами, в результате чего обоснована перспективность использования ангидрида монохлоруксусной кислоты в качестве дериватизирующего агента.

Во второй главе диссертации приведены характеристики используемых реагентов, применяемой аппаратуры, методики приготовления рабочих растворов и исследования протолитических свойств полихлорфенолов, охарактеризованы объекты исследования. Отдельно стоит отметить, что результаты исследований получены в аккредитованной лаборатории на современном хроматографическом оборудовании, что позволило автору корректно охарактеризовать экспериментальные данные и свидетельствует о **достоверности** полученных результатов. Во второй главе работы также изложены результаты определения констант диссоциации полихлорфенолов спектрофотометрическим методом и методом потенциометрического титрования. Полученные автором результаты хорошо согласуются с литературными данными. Сделаны выводы о влиянии числа и положения атомов хлора в бензольном кольце на кислотно-основные свойства исследуемых соединений. На основании полученных данных выбраны интервалы значений pH, соответствующие переходу полихлорфенолов в органическую и водную фазы при их экстракции и реэкстракции, соответственно.

В этой же главе в разделе **«Оценка возможности определения полихлорфенолов без дериватизации»** приведены результаты исследования возможности определения исследуемых соединений газохроматографическим методом без предварительного химического модифицирования. Автором рассчитаны степени реэкстракции полихлорфенолов в различные щелочные растворы, определены степени их последующего извлечения в гексан. Проведена апробация предложенной методики определения полихлорфенолов без предварительного химического модифицирования. На основании исследований сделан вывод о том, что для определения полихлорфенолов без дериватизации на уровне наиболее низких значений ПДК методика не применима, но может использоваться для контроля содержания полихлорфенолов в питьевой воде. Таким образом, автором показана

необходимость дериватизации полихлорфенолов при газохроматографическом определении для понижения минимально определяемых концентраций.

В разделе «**Ацилирование полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты**» описаны исследования по поиску оптимальных условий дериватизации полихлорфенолов ангидридом монохлоруксусной кислоты. Изучено влияние температуры, соотношения катализатора и ацилирующего агента на степень ацилирования анализов. Определены количества катализатора и ангидрида, позволяющие добиться максимальной степени ацилирования полихлорфенолов. Показано, что площади пиков для монохлорацетатов дихлорфенолов, по сравнению с их ацетатами при тех же концентрациях, увеличиваются в 8 раз, для трихлорфенолов – в 2.5-4 раза, для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола – почти в 2 раза. Такое увеличение аналитического сигнала, связанное с введением атома хлора в состав ацильного остатка кислоты, приводит к увеличению чувствительности определения полихлорфенолов.

В разделе «**Хромато-масс-спектрометрический анализ после стадии дериватизации**» автором приводятся экспериментальные доказательства образования монохлорацетатов полихлорфенолов при их химическом модифицировании с использованием ангидрида монохлоруксусной кислоты.

В последующих разделах второй главы автор описывает предложенную им методику определения полихлорфенолов в воде, процедуру выбора внутреннего стандарта, холостое измерение и определение диапазона линейности детектора.

Метрологическая аттестация предложенной автором методики определения полихлорфенолов после дериватизации описана в **третьей главе** диссертации. Свидетельство об аттестации методики измерений № 529.01.00175-2012 выдано ФГБУ «Гидрохимический институт». Отдельно стоит отметить, что установленные по результатам аттестации методики характеристики погрешности не превышают норм погрешности по ГОСТ

27384-2002, а пределы определения полихлорфенолов находятся ниже нормативов ПДК, установленных для водных объектов различного назначения.

Безусловным достоинством диссертационной работы является ее **практическая значимость**, которая подтверждается оформлением и утверждением разработанной и аттестованной методики в виде руководящего документа Росгидромета РД 52.24.529-2013, а также включением в Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды и Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора (ФР.1.31.2013.14919 и ФР.1.31.2013.16687). Разработанная автором методика определения полихлорфенолов по РД 52.24.529-2013 внедрена в практику в лаборатории методов и технических средств анализа вод ФГБУ «Гидрохимический институт» (г. Ростов-на-Дону) и в лаборатории мониторинга поверхностных вод и атмосферных осадков ЦМС ФГБУ «Северное УГМС» (г. Архангельск), что подтверждено актом внедрения.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Основные результаты, полученные автором диссертации, опубликованы в виде 14 работ, в том числе в виде 3 статей в журналах, рекомендуемых ВАК.

При ознакомлении с диссертационной работой Ю.А. Андреева возникли следующие вопросы и замечания:

1. Допущены неточности при оформлении работы: в автореферате отсутствует рисунок 2; на с. 23 диссертации нарушен порядок появления ссылок: ссылка на работу [21] появляется раньше, чем ссылка на работу [18]; отсутствует расшифровка обозначений параметров, приведенных в табл. 27 (с. 88), табл. 28 (с. 89); некоторые рисунки имеют англоязычные подписи (например, рис. 7, с. 60) и т.д. На стр. 89 диссертации читаем: «точность определения полихлорфенолов ... вполне удовлетворительна». Между тем,

эксперимент, о котором идет речь, выполнен в условиях повторяемости, поэтому в данном случае говорить о точности некорректно.

2. Имеются замечания относительно структуры работы: отсутствует постановка задачи исследования, список сокращений и условных обозначений. Как таковая, отсутствует экспериментальная часть: вторая глава «Экспериментальная часть. Разработка методики определения полихлорфенолов в воде» содержит описание основных результатов работы и эксперимента вперемешку. Вышеперечисленное затрудняет ознакомление с текстом диссертации.

3. Размер раздела, в котором описывается исследование протолитических равновесий полихлорфенолов, искусственно завышен. Во-первых, данные потенциометрического титрования полихлорфенолов приведены дважды: в виде данных в таблице и в виде графических зависимостей (например, табл. 6 и рис. 3 на с. 52-53). В то же время автор не приводит ни одной кривой титрования. Во-вторых, методика определения констант диссоциации полихлорфенолов спектрофотометрическим методом продублирована в тексте диссертации 6 раз. При этом в ней изменяются лишь название исследуемого соединения и его концентрация.

4. Требует пояснения выбор в качестве катализатора реакции дериватизации полихлорфенолов триэтиламина (с. 93).

5. Какой вывод можно сделать о влиянии количества и положения атомов хлора в ароматическом кольце на степень ацилирования полихлорфенолов?

6. Как по своим метрологическим характеристикам (показатели правильности, повторяемости, воспроизводимости и точности) разработанная автором методика определения полихлорфенолов в водах соотносится с аналогичной методикой, предполагающей использование для дериватизации аналитов уксусного ангидрида?

7. Существуют ли какие-либо данные о токсичности ангидридаmonoхлоруксусной кислоты? Какие требования техники безопасности следует соблюдать при работе с данным реагентом?

Возникшие вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Изложенные в ней результаты могут найти применение в различных научных центрах, работа которых связана с определением микроколичеств органических соединений в различных объектах и развитием хроматографических методов анализа – Санкт-Петербургском, Московском, Воронежском государственных университетах, ГЕОХИ РАН (Москва). Результаты работы могут быть востребованы в санитарных и аналитических лабораториях промышленных предприятий, лабораториях Роспотребнадзора различного уровня.

По своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Андреева Юрия Александровича соответствует специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития хроматографических методов определения суперэкотоксикантов. Автор работы – Андреев Юрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02-Аналитическая химия.

Отзыв составлен Неудачиной Людмилой Константиновной – заведующим кафедрой аналитической химии ИЕН УрФУ. Адрес: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина , 51. Институт естественных наук. Ludmila.Neudachina@urfu.ru

Отзыв утвержден на заседании кафедры аналитической химии ИЕН УрФУ 16 октября 2014 года, протокол № 13.

Зав. кафедрой аналитической химии
Института естественных наук
Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
кандидат химических наук, доцент

