

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации РОГОВОЙ И. В. на тему:

«МЕМБРАННО-ОКСИТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД  
ПО ФРАКЦИЯМ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Одним из современных направлений развития аналитической химии является разработка новых концепций, аппаратуры и приемов на их основе для решения актуальных практических задач. К числу таких проблем в полной мере относится исследование распределения органического вещества природных вод по фракциям, представляющее большой и всеобъемлющий интерес и значимость в оценке качества питьевой воды, в экологической оценке водных объектов и в изучении процессов геохимической миграции вещества. Ключевую роль в этой проблеме – в силу невозможности реализации иного варианта – связывают с оценкой интегрального показателя – содержания органического вещества природных вод (ОВПВ), проблемный характер которого общепризнан. Хорошо известно, что при нахождении этой характеристики (ХПК) стандартными способами используют стандартный метод определения «бихроматной окисляемости», отягощенный серьезными недостатками и являющийся косвенным. По этой причине внимание диссертанта к новейшим разработкам, конкретно, к окситермографическому методу проф. Б.К. Зуева с сотр., с методологической точки зрения представляется строго логически связанным с сущностью самого понятия ХПК, так как основано на определении количества кислорода, израсходованного на прямое высокотемпературное окисление органического вещества. Сочетание обоих указанных моментов позволяет считать тему диссертационной работы Роговой И.В. актуальной в теоретическом и практическом отношениях. Актуальность темы всего исследования поддержана участием автора в работах по грантам правительства Московской обл. « 557-гр , 2004; РФФИ №№ 14-43-03617, 16-33-00864, в Госконтракте № 02.434.11.4005, в ряде проектов: № 2005-РП-12.01\005\13, в Программе фундаментальных исследований Президиума РАН в 2013 г. «Разработка и спектроэлектрохимических методов анализа вещества».

Диссертация Роговой И.В. изложена на 114 печатного текста, включает 17 табл. и 35 рис., и представлена введением, литературным обзором, экспериментальной частью, изложением и обсуждением результатов исследования с завершающими выводами и списком литературы из 110 наим. В первой главе диссертант приводит обзор существующих аналитических методов получения информации о распределении ОВ по фракциям и приходит к выводу о целесообразности определения интегральных показателей, а конкретно показателя ХПК. По-видимому, все же ссылка на монографию Жужиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1980, отсутствующая в обзоре, усилила бы научную компоненту рассматриваемой проблемы фильтрации. Во второй главе выполнен обзор методов определения ХПК, после чего автор приходит к выводу о целесообразности использования наиболее оптимального современного метода окситермографии, основанном на полном сожжении ОВ с получением в результате показателя окисляемости по прямому определению расхода количества потребованвшегося для этого кислорода. В третьей главе подробно изложена сущность метода окситермографии, обсуждается его новизна для аналитической химии, приведены экспериментальные данные по его проработке, и способность к использованию для оценок и показателя окисляемости ОВПВ, подобного и предельно близкого к ХПК.

Экспериментальная часть диссертации изложена в гл. 4–5. Из материала гл. 4, представляющего успехи применения метода окситермографии для окисления органических веществ с большой молекулярной массой, следует тщательность аргументации автора при выборе модельного вещества в зависимости от характерного преобладания конкретного соединения в исследуемом объекте. Поэтому с выбором для этой цели именно полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве аналога полифункциональных гуминовых кислот, с химической точки зрения несколько неоднозначен, например, ввиду отсутствия в нем циклических фрагментов, но в рамках поставленной задачи допустим, что подтверждено экспериментальными данными (с. 60, 61; рис. 15, 16). Ценность разработанного способа определения ОВПВ состоит также и в его пригодности при присутствии в пробах высокомолекулярных трудно окисляемых иными способами органических веществ, в том числе и с ароматическими ядрами, что, как известно, создает проблемы при

оценках корректного ХПК стандартным методом. Изящным решением проблемы дозирования содержания кислорода в газовом потоке является использование высокотемпературной вольтамперометрической ячейки в инверсионном режиме в качестве своеобразного «инжектора кислорода».

Практическое применение разработанного способа определения ОВПВ подробно рассмотрено в гл. 5, посвященному сочетанию разработанному в ГЕОХИ РАН способа мембранного фракционирования ОВПВ с окситермографией, в которой показана корректность результатов определений по фракциям с проекцией на изучение изменения этого показателя на различных этапах гидрохимического цикла.

Научная новизна диссертации Роговой И.В. состоит в том, что в ней на основе подробного изучения окситермографического метода определения кислорода с высокотемпературным вольтамперометрическим детектором в потоке аргона разработан оригинальный прямой микрохимический способ оценок ХПК применительно к природным водам с пределом обнаружения 2,9 мг  $O_2$ /л и проработана применимость этого способа в сочетании с мембранной фильтрацией для исследования фракционного состава ОВПВ.

Новая разработанная автором методология хорошо продумана, обоснована, отвечает мировому уровню решения проблемы и привлекательна с практической и общехимической точек зрения, поскольку связана с прямым определением убыли кислорода в газовом потоке анализатора.

Примеры практического применения новых методик оценки содержания ОВПВ хорошо проработаны, поскольку привязаны к решению практических проблем на конкретном объекте, в частности, к подтверждению факта изменения гидрохимического состава волжской воды при сбросе ее через плотину на реке Волге в районе г. Дубны. Сопоставительный анализ с данными других методов усиливает впечатление о системности, достоверности и корректности выполненных оценок именно фракционного состава ОВПВ.

В результате разработки новой комбинированной мембранно-окситермографической схемы анализа получена информация о распределении ОВ волжской воды по фракциям и его изменении при сбросе воды через гидротехнические сооружения, что открывает новые перспективы в исследовании природных процессов. В дальнейшем эта схема анализа может быть реализована и

применительно к другим объектам, и, возможно, в решении задач различных технологических процессов, в том числе, и водоочистки. Сам же способ окситермографического определения органических веществ на основе их высокотемпературного окисления с каталитическим дожиганием, очевидно, гораздо ближе к требованиям зеленой аналитической химии, чем стандартный способ определения ХПК.

К диссертанту имеются следующие вопросы:

1) какова роль погрешности пробоотбора в результирующих результатах оценок содержания ОВПВ предложенным способом?

2) в приводимых результатах определений было бы целесообразно привести сами тесты на систематические погрешности, а не ограничиваться лишь упоминанием об их положительных результатах (с. 77);

3) в диссертации встречаются устаревшие, ныне не используемые термины: аргон – благородный газ, но не инертный; железистый сульфат аммония (с.29), опечатки на с. 34; персульфат упомянут в качестве катализатора (26), «колориметрический» метод (с. 30), на с. 46 приводится неудачное обозначение концентрации кислорода; используется термин «калибровочный график» вместо градуировочной зависимости, «отрицательное давление» на с. 82; на рис. 21 (с. 65) не указаны обозначения по осям абсциссы и ординаты.

В целом, диссертационная работа Роговой И. В. отвечает требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям по аналитической химии. Результаты работы опубликованы в 57 работах, включая 7 статей в журналах перечня ВАК, статьи в других изданиях и тезисы докладов 38 конференций. Автореферат диссертации отвечает ее содержанию.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, целостности, законченности, практической значимости и публикациям диссертационная работа Роговой И. В. отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия, удовлетворяет требованиям ВАК и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 21.04.2016 № 335).

Диссертационная работа Роговой И.В. раскрывает новые пути решения нелегкой проблемы нахождения параметра ХПК, связанные с применением нового устрой-

ства определения кислорода в его потоке с аргоном до и после высокотемпературного окисления органического вещества природных вод (ОВПВ) в сочетании с оригинальным приемом мембранного разделения ОВПВ на фракции. Это принципиально новый подход к методам аналитической химии, который, безусловно, имеет важное фундаментальное значение и найдет практическое применение.

Автор диссертации – Роговая Ирина Валерьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Кузнецов Владимир Витальевич

доктор химических наук

(специальности 02.00.02- аналитическая химия,

02.00.01- неорганическая химия), профессор,

заведующий кафедрой аналитической химии,

ФГБОУВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»

125047, Москва, Миусская пл., 9,

Тел.: 8(499)978-91-96;

e-mail: kuzn@muctr.ru

В.В. КУЗНЕЦОВ

24.11.2016 г.

Подпись Кузнецова В.В. удостоверяю:

Ученый секретарь Университета

докт. техн. наук, проф.



Т.В. ГУСЕВА