

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института водных проблем

Российской академии наук

Член-корреспондент РАН

Данилов-Данильян В.И.

«23» ноября 2016



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию **Роговой Ирины Валерьевны** на тему **«Мембранно-окситермографический метод исследования распределения органического вещества природных вод по фракциям»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности - 02.00.02 – аналитическая химия

Представленная диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка литературы и 2 приложений. Работа изложена на 114 страницах печатного текста и включает 17 таблиц и 35 рисунков. Список литературы включает 110 библиографических наименований, из них 36 иностранных.

Актуальность темы диссертации. Аналитическая химия объектов окружающей среды переживает период бурного развития, что объясняется ростом числа компонентов, нуждающихся в определении в разных средах, а также повышением требований к «качеству» определений. С другой стороны средства аналитической химии также стремительно растут.

Одно из актуальных направлений – определение форм компонентов в природных водах: металлов, органических веществ (ОВ). Последняя группа – наиболее сложна для анализа вследствие их большого разнообразия по составу компонентов, свойствам, прежде всего окисляемости и способности к комплексообразованию.

Разработанный Б.К. Зуевым окситермографический метод расширил возможности решения этих задач. Представленное в диссертации И.В. Роговой важное развитие этого метода, связанное с разработкой комбинированного мембранно-окситермографического метода исследования, позволяет находить распределение ОВ по фракциям. Этими обстоятельством объясняется актуальность темы диссертации.

Научная новизна. Впервые для изучения фракционного распределения ОВ природных вод предложен метод окситермографии в сочетании с предварительной

мембранной фильтрацией, что является принципиально новой комбинацией методов для получения экологической информации.

Разработана методика определения окситермографического определения ХПК во фракциях, найдены оптимальные условия определения высокомолекулярных природных ОВ.

Впервые показана возможность использования высокомолекулярных органических водорастворимых полимеров (ПЭГ) для градуировки в методе окситермографии при определении ОВ гумусовой природы.

Впервые обнаружены особенности изменения химического состава волжской воды при сбросе через гидротехнические сооружения Иваньковского гидроузла, включая распределение по фракциям микроэлементов и органических веществ.

Практическая ценность работы определяется значительным расширением аналитических возможностей в исследовании ОВ природных вод. Метод окситермографии обладает рядом преимуществ перед классическими методами, применяющимися в лабораториях: малый объем пробы (10 мкл); экспрессность, отсутствие химически вредных отходов. Предложенный метод может быть внедрен в работу химико-аналитических служб. Предложенный метод позволяет определять показатель ХПК во фракциях, что позволяет рассматривать трансформацию фракционного состава вещества природных вод в течение гидрологического года, а также при сбросе воды через гидротехнические сооружения. Значимость этой работы подтверждается полученным патентом РФ № 2487747 на мембранное устройство и поданной заявкой № 2015117707 с участием Роговой И.В., по которой уже принято решение о выдаче патента от 02.08.2016 г.

Личный вклад автора. Разработана методика определения высокомолекулярных трудно-окисляемых ОВ на примере гуминовых кислот методом окситермографии, проведены эксперименты с целью выбора оптимальных режима окисления ОВ большой молекулярной массы и параметров работы окситермографа.

Апробировано сочетание разработанной термоокислительной методики с методом мембранной фильтрации в целях изучения распределения ОВ речной воды по фракциям.

Вклад автора состоит в выборе объекта исследования, отборе проб, проведении всех представленных в диссертации экспериментов за период 2004-2012 гг. при сбросе воды из водохранилища через плотину Иваньковской ГЭС. Сделана оценка изменения состава при сбросе воды через плотину Иваньковской ГЭС во время весеннего половодья.

Краткий анализ основного содержания. Литературный обзор фактически изложен в 3 главах.

В главе 1 дан обзор методов исследования распределения органических веществ в природных водах по фракциям, а именно: гель-фильтрация, метод капиллярного электрофореза, методы ультрафильтрации (УФ) или диализа с последующим определением органического углерода.

Представлены методы определения количественного содержания ОВ. Современные методы дают такую возможность (методы газовой и жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии). Однако они пока мало доступны. Поэтому используют альтернативу, заключающуюся в определении интегральных показателей (например, ХПК).

В главе 2 рассмотрены методы определения интегральных показателей содержания органических веществ в воде: методы определения общего органического углерода, методы определения интегральных показателей БПК, ПО и более подробно – методы определения ХПК

Автором сделан вывод: оптимальным является термическое сжигание органического материала до диоксида углерода и воды с получением на выходе количественного значения показателя окисляемости.

В качестве такого метода рекомендуется окситермография, которому посвящена глава 3. Метод был разработан Б.К. Зуевым, он достаточно широко известен. Рассмотрены: принцип метода и его приборное оснащение, схема работы окситермографической установки, некоторые методические вопросы и примеры исследований, выполненных с применением окситермографической установки.

Далее излагаются результаты собственных исследований автора.

В главе 4 изложены результаты разработки термоокислительной методики определения высокомолекулярных органических веществ методом окситермографии

Решены 3 основные проблемы:

1. Выбор модельного вещества, наиболее полно моделирующего исследуемый объект и подходящее для работы в условиях лаборатории;
2. Подбор программируемого режима окисления (профиль нагрева);
3. Условия работы окситермографа.

В качестве исследуемых выбраны гуминовые и фульвокислоты, наиболее характерных для цветных вод Верхней Волги. В качестве модельных веществ выбраны полиэтиленгликоли, которые используются для проведения экспериментов по оптимизации условий окисления веществ на окситермографе.

Выбран и обоснован режим окисления. Составлено несколько температурных профилей, эффективность которых проверялась экспериментально. Максимальный сигнал был получен при двухступенчатом профиле нагрева.

Выполнена проверка правильности подобранной методики сравнением со стандартными методами.

Далее разработана методика проведения анализа комбинированным мембранно-окситермографическим методом, которая включает в себя предварительную подготовку мембран с помощью ультразвука, мембранную фильтрацию исследуемых водных растворов через мембраны с различными размерами пор, и количественное определение ОВ в полученных фракциях методом окситермографии.

Разработанный мембранно-окситермографический метод был апробирован на реальном природном водном объекте (глава 5). Выбран участок реки Волги в районе города Дубны Московской области, на котором находится Ивановская плотина.

При прохождении через плотину Ивановской ГЭС концентрации ряда загрязняющих веществ увеличиваются. Для объяснения этого ранее не описанного в литературе явления были проведены исследования на уровне микрокомпонентного состава.

При сбросе через плотину Ивановской ГЭС происходит некоторое изменение во распределении органического вещества по фракциям по сезонам. Кардинально меняются преобладающие фракции ОВ.

Установлено, что во время весеннего половодья при сбросе речной воды из водохранилища через плотину растворенное органическое вещество подобно многим металлам переходит во взвешенную форму, что, по-видимому, ведет к их совместному осаждению.

При этом из рис. 30 следует, что для 9 металлов, наоборот, после сброса происходит снижение концентраций.

Парадоксальный результат исследований показывает, что этот эффект нуждается в дальнейшем исследовании.

Замечания

1. Считаю избыточным объем литературной части (главы 1-3).
2. Приведенный в главе 5 результат по изменению концентраций компонентов состава воды в разнонаправленных направлениях фактически не объяснен, хотя объяснение снижения концентраций ряда металлов представляется правильным.

3. Имеется достаточное количество публикаций в журналах перечня ВАК, однако во всех число авторов велико, а публикаций собственно автора в общем списке статей нет.

Автореферат отражает содержание диссертации.

Общий вывод.

Несмотря на замечания, в диссертации содержится достаточное количество новых научных данных, которые являются практически значимыми.

В целом исследование И.В. Роговой «Мембранно-окситермографический метод исследования распределения органического вещества природных вод по фракциям» представляет собой самостоятельную законченную научно-квалификационную работу, вносящую весомый вклад в решение проблем развития химико-аналитических методов для исследования природных вод. Диссертационное исследование полностью соответствует требованиям пунктов 9 и 10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, а соискатель Роговая Ирина Валерьевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук.

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией охраны вод ФГБУН Института водных проблем РАН, д.ф.-м.н., профессором Евгением Викторовичем Венициановым.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании лаборатории охраны вод ФГБУН Института водных проблем РАН (протокол № 11 от 22.11.2016).

Доктор физико-математических наук
профессор, заведующий лабораторией
охраны вод ФГБУН Института водных
проблем РАН

Тел +7 (499) 135 72 01

119333, Москва, ГСП-1, ул. Губкина, 3

e-mail: eugeny.venitsianov@gmail.com

http://www.iwp.ru/

22.11.2016

 Веницианов Е.В.



Получено
заверено
зав. канцелярией
ИВП РАН

