

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

ХАРИНОЙ Анастасии Юрьевны

**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРА АРОМАТИЧЕСКАЯ
АМИНОКИСЛОТА – МИНЕРАЛЬНАЯ СОЛЬ»,**

представленную на соискание учёной степени **кандидата химических наук**

по специальности **02.00.05 – электрохимия**

Актуальность темы

Электромембранные методы являются экологически эффективными и энерго-сберегающими способами очистки, концентрирования и разделения растворов. Эти методы эффективно применяются для водоподготовки, деминерализации молочных продуктов, соков, вин. Однако их использование для выделения и деминерализации ценных пищевых и фармакологических продуктов, какими являются аминокислоты, еще не имеет промышленного применения. В этой связи диссертационная работа Анастасии Юрьевны ХАРИНОЙ, в которой проведено обширное исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран (ИОМ) в растворах аминокислот, а также процессов переноса аминокислот через мембраны, представляется весьма актуальной и нужной.

В настоящее время имеется достаточно обширная литература по свойствам ИОМ в растворах, содержащих амфолиты, в частности, аминокислоты. Особенностью переноса таких частиц является то, что их заряд является функцией локального значения рН раствора (внешнего или внутреннего порового раствора мембраны). Поскольку рН может изменяться по координате, одновременно с переносом таких частиц происходит их превращение из одной ионной формы в другую вследствие протекания протолитических реакций. В результате электрохимическое поведение амфолит-содержащих мембранных систем существенно сложнее, чем систем с минеральными солями. Работа А.Ю. Хариной является важным шагом в развитии знаний об электрохимической кинетике процессов переноса амфолитов в мембранных системах. Диссертант впервые предприняла систематическое исследование влияния природы, в частности, структурной особенности – наличия бокового радикала и его параметров – ароматических аминокислот на электрохимические и структурные характеристики катионо- и анионообменных мембран. Это исследование сопряжено с изучением параметров конкурентного переноса аминокислот и ионов минеральных солей, присут-

ствующих в их смешанных растворах, в процессах электродиализа и электродеионизации. Такие исследования представляют значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для практики электромембранного выделения и очистки аминокислот.

Отметим, что в данной области знаний значительный научный вклад принадлежит российским ученым, причем Воронежская школа электрохимиков является одной из ведущих в мире. Широко известны работы В.А. Шапошника, В.В. Котова, О.В. Бобрешовой, В.Ф. Селеменова, В.И. Васильевой, Т.В. Елисеевой (руководителя оппонированной диссертации) и других воронежских коллег.

Обзор основных результатов

Диссертация А.Ю. Хариной состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованных литературных источников из 166 наименований и приложения. Материал диссертации изложен на 162 страницах машинописного текста, включая 56 рисунков и 16 таблиц. В самом начале диссертации приведен список обозначений.

Во **введении** сформулированы цель и предмет исследования, отражена актуальность тематики, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, а также кратко охарактеризована структура работы.

Глава 1 содержит обзор работ, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию переноса аминокислот и других амфолитов в мембранных системах. Обзор выполнен достаточно полно. Описаны результаты всех значимых известных рецензенту публикаций по электропроводности мембран в растворах амфолитов. Изложены основные закономерности и современные теоретические представления, позволяющие интерпретировать особенности переноса амфолитов по сравнению с переносом ионов сильных электролитов минеральных солей. Приведены ключевые уравнения для расчета зависимости электропроводности от концентрации раствора электролита. Проанализирована литература, в которой представлены экспериментальные данные и теоретические представления об электроконвекции в мембранных системах и о зависимости ее интенсивности от степени гидрофильности поверхности мембраны. Литературный обзор дает достаточно полное представление о современном состоянии науки в рассматриваемой области. Автор формулирует нерешенные вопросы (в частности, пробелы в знаниях о влиянии природы аминокислот на закономерности их переноса и на характеристики мембран), определяет цели и задачи исследования.

В главе 2 рассмотрены объекты и методы исследования. Описаны используемые ионообменные мембраны и иониты, охарактеризованы аминокислоты и минеральные соли, перенос которых изучен в работе, даны схемы лабораторных измерительных ячеек. Отметим широту спектра использованных экспериментальных методов. Он включает в себя стандартные электрохимические методы (измерение электропроводности, вольтамперометрия), ИК–спектроскопию, электронную сканирующую и атомно-силовую микроскопию, измерение угла смачивания на поверхности мембраны (для оценки степени ее гидрофобности). Для количественного анализа растворов аминокислот использовались методы спектрофотометрии и фотометрии. Такой богатый набор экспериментальных методов позволил Анастасии Юрьевне получить весьма интересную и важную информацию о свойствах поверхности и объема ионообменных мембран в растворах сильных электролитов и аминокислот и далее связать эти свойства с параметрами переноса аминокислот через мембраны как в условиях электролиза, так и электродеионизации.

Глава 3 посвящена изучению удельной электропроводности ионообменных мембран и их вольтамперных характеристик в контакте с растворами ароматических аминокислот и минеральных солей. Изучено влияние природы аминокислоты. Проведено сравнение электропроводности мембран и параметров переноса ароматических аминокислот (Tyr, Phe и Trp) с аналогичными параметрами в случае алифатической аминокислоты α -аланина. Установлено, что адсорбция аминокислоты на мембране способствует уменьшению степени гидрофильности ее поверхности, причем снижение гидрофильности происходит в большей степени в случае ароматических аминокислот. С ростом гидрофобности аминокислот в ряду Ala < Tyr < Phe < Trp происходит уменьшение длины плато ВАХ катионообменной мембраны. Обнаруженный эффект А.Ю. Харина объяснила более интенсивной электроконвекцией вблизи относительно более гидрофобной поверхности, основываясь на результатах известных публикаций, описанных в главе 1. Что касается анионообменных мембран, то важное значение кроме электроконвекции в этом случае играет каталитическое разложение воды на межфазной границе. Азот-содержащие группы разных аминокислот имеют разную каталитическую активность. Конкуренция между электроконвекцией, увеличивающей скорость массопереноса, и процессом генерации ионов H^+ и OH^- , подавляющей электроконвекцию, определяет поведение анионообменных мембран в интенсивных токовых режимах. А.Ю. Харина успешно разобралась в деталях этого сложного поведения, основываясь на собственных экспериментальных результатах и известных из литературы современных теоретических представлениях.

Значительное внимание в работе уделено конкурентному переносу через ИОМ ионов аминокислоты и противоионов минеральной соли, поскольку этот процесс лежит в основе электродиализного выделения аминокислот из их смешанных растворов с солями. Показано, что относительный рост переноса ионов аминокислоты по сравнению с минеральными ионами происходит при уменьшении размера ионов аминокислоты, что определяет увеличение их подвижности как в мембране, так и в растворе. Выяснена роль строения бокового радикала аминокислоты, влияющего на подвижность ионов. Изучены особенности барьерного эффекта и эффекта облегченной миграции в зависимости от размера аминокислот и наличия бокового радикала в их структуре.

Глава 4 посвящена исследованию деминерализации растворов аминокислот с использованием методов электродиализа и электродеионизации. Установлено, что степень обессоливания растворов аминокислот и величина потерь целевого продукта (аминокислоты) зависят от их природы. В частности, найдено, что с ростом размера бокового радикала размер потерь аминокислоты уменьшается. Найден режим (небольшое превышение предельной плотности тока), при котором наблюдаются минимальные потери аминокислот вследствие развития барьерного эффекта. Полученный результат имеет важное **практическое значение** для технологии очистки аминокислот. Другим важным результатом является установление факта обратимости процесса сорбции аминокислот ионообменными мембранами. Более того, А.Ю. Харина показала, что транспортные свойства мембран, сниженные в результате сорбции аминокислоты, восстанавливаются после их промывки соляной кислотой.

Детальное исследование свойств анионообменных мембран в контакте с аминокислотами проведено в **главе 5**. Эффективность кислотной регенерации ионообменных материалов, отравленных ароматической или гетероциклической аминокислотой, подтверждена методом ИК-спектроскопии. Установлено также, что возможно проведение электрохимической регенерации мембран в сверхпредельных токовых режимах. Для выяснения механизма отравления мембран в процессах обработки аминокислот проведен сравнительный анализ ИК-спектров анионообменных мембран и смол, использованных для их изготовления, до и после сорбции некоторых аминокислот, а также после регенерации. Исследованы растворы продуктов десорбции из анионообменного материала, контактировавшего с тирозином и триптофаном. Проведены также измерения спектров импеданса и удельной электропроводности анионообменных мембран в формах различных аминокислот. Для исследования поверхности «отравленных» мембран использованы электронная сканирующая и атомно-силовая микроскопия. Показано, что сорбция аминокислот приводит к росту шероховатости, которая уменьшается после об-

работки мембран соляной кислотой. Результаты проведенного исследования позволяют не только сделать положительное заключение о возможности применения электромембранных методов в технологиях синтеза алифатических и ароматических аминокислот, но и дать практические рекомендации относительно выбора оптимальных токовых режимов и способов регенерации мембран после их отравления аминокислотами.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, их новизна и область приложений

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности экспериментальных методик, использованных в работе, согласованности данных эксперимента с современными теоретическими представлениями, и строгих научных выводах.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований. Теоретические положения основываются на известных достижениях фундаментальных и прикладных научных дисциплин: химии, физике и математики. Полученные результаты согласуются с данными других авторов и с современными математическими моделями явлений переноса в мембранных системах.

Научная новизна. Все положения, сформулированные Анастасией Юрьевной как новые научные результаты, в действительности таковыми и являются. Среди наиболее значимых новых результатов, которые были уже перечислены при анализе содержания глав, отметим впервые экспериментально установленный факт интенсификации электроконвекции в мембранной системе в присутствии аминокислот – вследствие роста степени гидрофобности поверхности. Важное практическое значение имеет впервые установленный в работе факт обратимости сорбции исследованных аминокислот ионообменными мембранами и возможность химической и электрохимической их регенерации.

Несомненным достоинством диссертационной работы, свидетельствующим о ее высоком научном качестве, является то, что часть ее была выполнена в рамках Федеральной целевой программой и имела финансовую поддержку Минобрнауки РФ (Соглашение RFMEF157714X0111).

Текст диссертации и автореферат написаны хорошим литературным языком и легко читается.

Замечания по диссертационной работе

1. В разделе «Научная новизна» необходимо более конкретно указать, какие именно изменения впервые установлены в структуре анионообменной мембраны, контактировавшей с раствором ароматической аминокислоты. Не всегда имеются ссылки на взятые из литературы утверждения/уравнения; например, отсутствуют ссылки на уравнения (1.1) и (1.2).
2. В автореферате и диссертации автор пишет: "Аминокислота входит в гидратную оболочку катионов минеральной соли с положительной гидратацией и переносится с ними через катионообменную мембрану." Согласно имеющимся данным по числам гидратации, например, ионов натрия, это вызывает сомнение.
3. Для сравнения потоков компонентов через мембраны в растворах различных минеральных ионов и аминокислот автор привлекает представления о рядах селективности ионообменного материала по отношению к различным минеральным ионам, представления об их разной гидратации. Однако очевидно, что основной характеристикой, определяющей перенос компонентов, является подвижность.
4. Диссертант утверждает, что «снижение потоков ионов хлора через анионообменные мембраны в каждом последующем эксперименте без промывки мембран при деминерализации растворов аминокислоты происходит из-за адсорбции Туг на поверхности и в порах мембраны». Рецензент согласен, что причиной роста сопротивления анионообменной мембраны (АОМ) в указанных условиях является сорбция аминокислоты на поверхности и что этот процесс обратим. Однако можно усомниться в справедливости утверждения, что адсорбция Туг происходит в порах мембраны. Если бы это было так, то было бы трудно ожидать, что после промывки параметры процесса электродиализа (ЭД) полностью восстанавливаются.
5. Как справедливо утверждает диссертант, «ароматические и гетероциклическая аминокислоты блокируют функциональные группы ионообменника, поры мембраны и уменьшают степень гидрофильности ее поверхности». Однако данная тема в диссертации остается недостаточно развитой. Как именно происходит блокирование функциональных групп, насколько сужается поровое пространство, каков механизм уменьшения гидрофильности – остается невыясненным.
6. Диссертантом обнаружено, что при контакте АОМ с растворами аминокислот происходит их отравление, причем, как утверждает диссертант, это отравление является обратимым и может быть снижено промывкой камер аппарата кислотой (химическая регенерация), а также при электродиализе в интенсивном токовом режиме (электрохимическая регенерация). Необходимо более детальное исследование механизма регенерации. Если предположить, что активными частицами в процессе регенерации

являются ионы H^+ , то возникает вопрос, как происходит электрохимическая регенерация: ведь при разложении воды на границе АОМ в мембрану попадают ионы OH^- , а не H^+ .

7. Ионный состав раствора аминокислоты зависит от значения его рН. С ростом рН частицы аминокислоты частично теряют ионы H^+ , в результате чего состав смеси частиц аминокислоты сдвигается в сторону доминирования частиц, имеющих больший отрицательный заряд. Известно, что в АОМ вследствие доннановского исключения ионов H^+ как коионов, рН внутреннего раствора на 2-4 единицы больше, чем рН внешнего раствора [L. Franck- Lacaze et al., J. Membr. Sci. 2009; V. Sarapulova et al., J. Membr. Sci. 2015]. Вследствие этого во внутреннем растворе доля многозарядных анионов больше, чем во внешнем растворе. Аналогично, рН внутреннего раствора катионообменной мембраны (КОМ) на 2-4 единицы меньше и он обогащен катионами аминокислоты. Этот эффект имеет важное значение, так как в значительной степени определяет, какие именно частицы аминокислоты переносятся через ИОМ. Рецензенту представляется весьма полезным проведение обсуждения такого рода эффектов в будущей работе диссертанта, поскольку выяснение вопроса, какие именно частицы аминокислоты переносят заряд через мембрану представляется важным как для понимания процесса переноса, так и для его практического совершенствования.

Заключение

Указанные замечания, часть которых может рассматриваться как пожелания для дальнейшей работы, не умаляют достоинств диссертационной работы А.Ю. Хариной, выполненной ею на высоком научном уровне. Считаю, что диссертационная работа А.Ю. Хариной является оригинальным и законченным научно-квалификационным исследованием, представляющим собой значимый вклад в развитие знаний в области электрохимической кинетики мембранных систем. Проведенные в диссертации исследования и полученные результаты имеют существенное значение как для фундаментальных, так и прикладных аспектов электромембранных процессов разделения, имеющих широкие практические приложения.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Диссертационная работа Хариной А.Ю. «Электрохимические характеристики ионообменных мембран при электродиализе раствора ароматическая аминокислота – минеральная соль» соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия (пп. 1, 2, 8).

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов. Она написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Автореферат и публикации автора, в том числе 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК для публикации основных результатов диссертаций, 1 статья в зарубежном журнале, индексируемом Scopus, и 10 тезисов докладов конференций, соответствуют основному содержанию диссертации.

Опонируемая диссертационная работа отвечает критериям п.9 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями Постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор **ХАРИНА Анастасия Юрьевна**, несомненно, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук, профессор

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,

Профессор кафедры физической химии

Никоненко Виктор Васильевич

30 мая 2017 г.

Почтовый адрес:

350040, г.Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Факультет химии высоких технологий

Тел.: +7 961 2199573

E-mail: nikon@chem.kubsu.ru

Подпись официального оппонента Никоненко В.В. заверяю

Ученый секретарь _____

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Е.М. Касьянова

