

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Беляковой Натальи Васильевны

«Твердофазная экстракция и разделение этиленгликоля и солей щелочных металлов на углеродных наночастицах, мозаичных и ионообменных мембранах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы исследования

Отделение гидрофильных растворителей от неорганических солей является актуальной задачей не только многих современных производств, но и методов пробоподготовки для последующего аналитического определения компонентов сложных смесей. В этом случае традиционно используемая техника твердофазной экстракции на гидрофобных сорбентах (включая С18-модифицированные силикагели) не эффективна. К числу подобных смесей относятся и растворы, содержащие этиленгликоль и соли щелочных металлов. Такие растворы используются для ингибирования гидратообразования при транспортировке природного газа (в важнейшей отрасли для экономики Российской Федерации), их смесь может попадать в сточные воды ряда химических производств и др. И если определение органических растворителей может быть осуществлено методом газовой хроматографии, то присутствие в пробах нелетучих солей металлов крайне нежелательно из-за выхода из строя хроматографической колонки (или ее начальной части). Следовательно, определению должно предшествовать разделение органического и неорганических компонентов.

Относительно новыми объектами, исследование свойств которых актуально в настоящее время во всем мире, являются углеродные наночастицы, которые с химической точки зрения можно отнести к углеродным сорбентам, давно и успешно применяемым в ряде важнейших химических технологий; при этом фуллерены и углеродные нанотрубки, как наноматериалы, обладают присущими нанообъектам особенностями. Это определяет актуальность выбора инновационного способа решения задачи разделения водных растворов солей и органических растворителей.

Наконец, для целей промышленного разделения компонентов сточных вод весьма перспективны, поскольку позволяют реализовывать непрерывный процесс, и актуальны работы по применению мембранных методов, особенно с учетом создания отечественных мембран необходимого мозаичного типа.

Содержание диссертационной работы

Диссертация изложена на 133 страницах и состоит из Введения, четырех глав, три из которых заканчиваются выводами, Выводов, Перечня условных обозначений и Списка литературы (185 источников), содержит 36 рисунков и 18 таблиц.

Введение содержит обоснование актуальности исследования, выбор объектов и методов исследования, поставлена цель и задачи работы. Затем изложены научная новизна, практическая и теоретическая значимость и выносимые на защиту положения. Приведена информация о публикациях по теме диссертационной работы и об апробации полученных результатов на научных конференциях. Приведена также информация о грантовой поддержке исследования.

Глава 1 (Обзор литературы) посвящена

- рассмотрению специфики и современному состоянию мембранных методов разделения в аналитической химии;
- изложению теоретических аспектов диффузии электролитов и неэлектролитов через ионообменные и мозаичные мембраны с особым акцентом на мозаичные мембраны;
- рассмотрению эффект Доннана;
- изложению информации о строении углеродных наночастиц (фуллеренов и углеродных нанотрубок);
- современным методам использования фуллеренов и углеродных нанотрубок в сорбционных процессах - в пробоподготовке, при создании инновационных стационарных фаз для газовой хроматографии, которые показывают преимущества таких объектов по сравнению с традиционными углеродными (графитированными) сорбентами;
- обзору известной информации о взаимодействии углеродных нанотрубок с этиленгликолем.

Приведенная в главе информация является прологом к изложению материала данного исследования.

В Главе 2 (объекты и методы исследования) приводятся:

- описание использованных в работе ионообменных и мозаичных мембран с необходимыми для работы характеристиками;
- подготовка мембран к работе;
- информация по свойствам этиленгликоля, включая токсико-химическое действие на организм человека;
- характеристики фуллерена и углеродных нанотрубок, использованных в работе;

- приведена методика количественного определения этиленгликоля по реакции окисления дихроматом калия в водном растворе с последующим иодотрическим определением избытка окислителя;
- экспериментальные градуировочные зависимости для определения ионов натрия и калия методом эмиссионной фотометрии пламени;
- описания методик концентрирования этиленгликоля и хлорида калия и разделения их смеси на углеродных наночастицах с использованием ультразвукового диспергатора, шейкер-инкубатора с последующим центрифугированием;
- описание диализатора и методики диализа через ионообменные мембраны и через мозаичную мембрану;
- статистическая обработка результатов анализа.

В **Главе 3** (Твердофазная экстракция этиленгликоля и хлорида калия углеродными наночастицами) приведен первый блок полученных диссертантом результатов. Вначале проведен анализ сорбционной активности всех использованных в работе углеродных наночастиц и в результате была определена наивысшая сорбционная активность частиц марки ДЕАЛТОМ, выбранных для обстоятельных исследований. Приведены результаты концентрирования этиленгликоля при различных стартовых условиях, построена изотерма адсорбции этиленгликоля. Для объяснения полученных результатов привлечено использование компьютерного моделирования с использованием квантово-химической модели V3LYP/6-31(d,p). Изотерма исследована на соответствие изотермам Ленгмюра и Фрейндлиха с выводом о предпочтении первого варианта. Представлены результаты по десорбции этиленгликоля водным раствором пропанола-2. Приведены результаты сорбции хлорида калия и разделения смеси растворов хлорида калия и этиленгликоля, подтвердившие высокую эффективность предложенного диссертантом метода.

В **Главе 4** (Разделение этиленгликоля и солей щелочных металлов диализом через мозаичные и ионообменные мембраны) приведен второй блок полученных автором результатов. Приведены результаты по переносу хлоридов калия и натрия через мозаичные мембраны, показавшие наивысшую эффективность использования мембраны АК-45, исследована зависимость скорости переноса от концентрации электролита в растворе. Полученные результаты представлены в удобном для анализа графическом виде, причем диссертантом предложены объяснения некоторых особенностей полученных временных зависимостей. Затем показана незначительная проницаемость мембран для этиленгликоля и приведены результаты разделения смеси этиленгликоля с водными растворами хлоридов калия и натрия, позволившие добиться высоких коэффициентов разделения. Во второй (по содержанию) части этой главы исследован вариант трех-камерного диализа на

ионообменных мембранах, позволивший переносить через мембраны этиленгликоль с блокировкой переноса электролитов (за счет эффекта Доннана) с высокой степенью извлечение этиленгликоля. Результаты представлены как в виде табличных данных, так и в виде графических зависимостей.

Основные научные результаты

Во-первых, в целом, следует отметить, что, судя по представленным в диссертации результатам, цель работы достигнута и решены все поставленные задачи. Так, установлено, что углеродные нанотрубки Деалтом эффективно сорбируют этиленгликоль из водных растворов и позволяют выполнять эффективное разделение этиленгликоля и хлорида калия. Особое внимание следует уделить квантово-химическим расчетам, позволившим объяснить особенности изотермы адсорбции этиленгликоля, содержащей два плато. Выполненные исследования позволили выбрать наиболее эффективную мозаичную мембрану (АК-45) для разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов за счет диффузии через такую мембрану электролита. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность отделения этиленгликоля за счет диффузии через (однознаковые) ионообменные мембраны при Доннановском исключении диффузии электролита во второй из предложенных схем диализа.

Научная новизна

Научная новизна исследования подтверждается публикацией материалов исследования в семи статьях в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК, по профилю работы.

Практическая значимость

Высокая склонности углеродных нанотрубок к сорбции гидрофильных органических соединений может быть положена в основу создания специальных сорбентов для концентрирования и очистки таких соединений из сложных многокомпонентных водных экстрактов, - обычная проблема аналитической химии при пробоподготовке. Особый интерес представляет возможность улучшения эксплуатационных характеристик антифризов на основе этиленгликоля за счет допирования нанотрубками благодаря высоким коэффициентом теплопроводности. Полученные результаты могут быть использованы для очистки сточных вод для соответствующих предприятий.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Результаты представленной работы получены на современном оборудовании с применением достоверных методов анализа и с использованием статистических методов обработки полученных результатов, что обеспечивает достоверность полученной количественной информации и сформулированных на основе его анализа выводов.

Исследование выполнено на высоком современном уровне. Результаты работы апробированы в докладах на научных конференциях.

Автореферат соответствует тексту диссертации, выводы соответствуют содержанию экспериментальных глав и отражают основные результаты исследований.

Замечания по работе:

Работа написана хорошим научным языком с небольшим количеством обнаруженных опечаток или стилистических неточностей.

Так, например,

- 1) Странно звучит фраза «...диализного разделения КС1 от низкомолекулярных электролитов ...», стр. 26, - так как будто хлорид калия не низкомолекулярный ...
- 2) Странно записано название «... заряженных -поли (винил) (ПВА) мембран ...», стр.28
- 3) Повтор абзаца на стр.5 (первый абзац как и последний абзац на стр.4.
- 4) ДЕАЛТОМ пишется то всеми заглавными буквам, то с большой буквы

Из замечаний по тексту диссертации можно выделить:

- 1) В объяснении результатов сорбции ароматических углеводов на фуллерене С60 не использовано не очень корректное высказывание автора цитируемой статьи: «... по сравнению с традиционными силикагелями с привитыми алкильными группами и Тенаксом ТА, хотя удельная поверхность фуллерена С60 намного меньше [71]. ...». Дело в том (и это – частая ошибка исследователей, что сорбция и определение удельной поверхности производятся в различных условиях. Удельная поверхность фуллерена не может быть низкой вследствие мономолекулярности слоя атомов углерода. При определении удельной поверхности по сорбции азота фуллерен мог быть в сильно агрегированном состоянии.
- 2) Стр.62. Последний абзац. «... Далее повторяли процедуру, описанную в предыдущем разделе. Время установления равновесия, установленное кинетическими исследованиями, составило 6 часов. ...». Автор почему-то забыла привести такие результаты в диссертации.
- 3) Стр.72. Отнесение изотермы, представленной на рис.3.2. «... по классификации Брунауэра к IV типу изотерм адсорбции ...» не совсем корректно, поскольку нет гистерезиса в мезопорах.
- 4) Стр.77. «... K_F - константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая адсорбционной емкости ...». Правильно писать, что эта константа равна адсорбционной емкости при концентрации сорбата 1 моль/л.
- 5) Стр.78. «... этиленгликоль достаточно эффективно адсорбируется УНТ Деалтом, степень его извлечения из водного раствора данными нанотрубками составляет ...». Степень

извлечения не является константой в сорбционных процессах. Она зависит от соотношения сорбат – сорбент, от концентраций и т.д., поэтому это – неудачный способ оценки эффективности сорбции без указания соответствующих параметров.

Однако, сделанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают высокой оценки диссертационной работы.

Высокий научный уровень всей диссертации может служить введением в мембранные методы разделения для их постановки в других высших учебных заведениях. Так материалы работы предполагается использовать при чтении курса «Пробоотбор и пробоподготовка» в магистерской программе со специализацией Аналитическая химия в НИУ БелГУ.

По актуальности исследованной проблемы, по научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов и выводов и по их обоснованности и достоверности работа Беляковой Натальи Васильевны соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», институт фармации, химии и биологии, кафедра общей химии, профессор

Дата 06.12.2018

308015, г. Белгород, ул. Победы, д.85,

Тел. 8-961-170-18-76 30-11-50

Email: deineka@bsu.edu.ru.

Дейнека Виктор Иванович

