

## ОТЗЫВ

о кандидатской диссертации Беляковой Натальи Васильевны

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

Среди огромного многообразия объектов химического анализа всегда выделяются смеси, содержащие как неорганические, так и органические компоненты. Положительным фактором считают, если эти компоненты хорошо разделяются и не мешают определению друг друга. Однако, существуют смеси, требующие предварительного разделения и селективного концентрирования компонентов. Подобная проблема возникает и в случае водно-солевых растворов этиленгликоля (ЭГ), которые нашли широкое применение в современной индустрии (ингибиторы гидратообразования, антифризы и т.д.). Кажущаяся, на первый взгляд, тривиальность проблемы на деле оборачивается определенными трудностями, связанными с тем, что на обычных сорбентах (активный уголь, перлит и др.) происходит соадсорбция разных компонентов, что снижает эффективность отделения ЭГ от неорганических ионов и значительно увеличивает время и стоимость анализа. Таким образом, поиск эффективных и селективных сорбентов – *важная и актуальная* задача, решению которой и посвящена диссертационная работа Н.В. Беляковой.

Диссертация Н.В. Беляковой имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературы (глава 1), описание объектов и методов исследования, где подробно рассмотрены использованные материалы, оборудование, подготовка материалов к работе, использованные аналитические методы, а также методика статистической обработки экспериментальных данных (глава 2), обсуждение результатов, состоящее из двух глав (главы 3 и 4), выводы, список условных обозначений и сокращений и список использованной литературы (185 источников). Диссертация изложена на 133 стр., содержит 36 рисунков и 18 таблиц. Диссертационная работа *аккуратно оформлена*, содержит оглавление, написана с применением современной номенклатуры в области аналитической химии, адсорбции и химии поверхностных явлений, включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов; таблицы, графики и фотографии содержат всю необходимую информацию по полученным в диссертации новым данным.

Первая глава диссертации представляет собой подробный критический анализ литературных данных по мембранным методам разделения в аналитической химии, включая описание достоинств и ограничений газодиффузионных методов, мембранной фильтрации, диализа, электродиализа и мембранной экстракции. Отмечается возможность применения как отечественных, так и зарубежных материалов в этих методах. Очень подробно автор диссертации останавливается на рассмотрении диффузии растворов веществ различной природы через ионообменные и мозаичные мембраны. При этом приводится большое число формул и выражений, количественно описывающих обменные процессы и их механизм в мембранах разного типа. В литературном обзоре диссертации отдельно рассмотрен эффект Доннана и приведены известные выражения для расчета концентрации коионов в мембране и растворе. Обзорно рассмотрены углеродные наночастицы (фуллерены и нанотрубки) как сорбенты для концентрирования различных соединений: строение, применение в качестве адсорбентов, адсорбционные свойства, а также примеры использования для извлечения различных токсикантов из жидких сред. Отдельный акцент сделан на особенности взаимодействия углеродных нанотрубок с молекулами ЭГ и "полезные" свойства жидкофазных систем "нанотрубки-ЭГ". Как следует из литературного обзора, идея получения смесей "нанотрубки-ЭГ" не нова, однако для целей твердофазной экстракции многоатомных спиртов такие углеродные адсорбенты практически не применялись. Основываясь на данных литературы, автор диссертации выдвигает гипотезу о том, что в отличие от активных углей и других природных адсорбентов нанотрубки имеют больший адсорбционный потенциал в отношении ЭГ, что может быть использовано для разработки эффективных методик концентрирования ЭГ и родственных соединений из различных технологических растворов. Таким образом, анализ данных литературы однозначно показывает *актуальность и перспективность* сформулированной темы исследования, поскольку вопросы по развитию методов ионного обмена на классических и мозаичных мембранах, а также сорбция на углеродных наночастицах име-

ют огромное практическое значение на этапе концентрирования и пробоподготовки в анализе, а также в решении целого ряда проблем, относящихся к использованию водно-спирто-солевых смесей в современной индустрии. Резюмируя анализ первой главы диссертации можно заключить, что **цель** диссертационного исследования о необходимости разработки методики твердофазной экстракции ЭГ на углеродных наночастицах и способов разделения водно-спирто-солевых смесей на новых материалах **сформулирована четко, обоснованно и своевременно**.

В диссертационной работе достаточно подробно изложены методы исследования и техника эксперимента (глава 2). Подробно описаны примененные автором исходные реактивы, материалы и их основные физико-химические параметры. Детально и грамотно описаны структура, свойства и подготовка к применению ионообменников и мозаичных мембран. Приводятся сведения об использованных углеродных наночастицах. Нужно подчеркнуть, что все рассмотренные в работе сорбционные материалы являются отечественными продуктами. Достаточно полно охарактеризованы методы исследования, приводятся краткие сведения о ходе проведения измерений, перечислено необходимое основное и вспомогательное оборудование. Особенно подробно автор диссертации останавливается на описании диализа с ионообменными мозаичными мембранами. Из описания экспериментальной части диссертации непосредственно следует, что все представленные в работе экспериментальные данные **получены** автором **лично**, либо при его **непосредственном участии**, что подтверждается достаточно большим числом устных сообщений, сделанных Н.В. Беляковой с соавт. на профильных конференциях разного уровня, а также участием в выполнении ряда грантов по тематике выполненного диссертационного исследования.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов, полученных для твердофазной экстракции ЭГ и разделения водных растворов ЭГ и КСl на различных углеродных материалах. Впервые получен большой массив новых экспериментальных данных по адсорбционным характеристикам ЭГ на молекулярных кристаллах фуллеренов C<sub>60</sub> и углеродных нанотрубках различных марок. Сделан важный вывод о низком адсорбционном потенциале фуллеренов и целесообразности использования для целей диссертационной работы нанотрубок марки Деалтом. В широком интервале концентраций определены равновесные значения величин адсорбции, определены оптимальные условия концентрирования и сделаны важные выводы о влиянии фонового электролита и воды на особенности сорбции органического аналита на гидрофобной поверхности углеродных наночастиц. Показано, что степень извлечения ЭГ углеродными нанотрубками из водно-солевого раствора может достигать 94% при однократном извлечении. Следует считать **фундаментальным результатом** и данные, полученные по моделированию сорбции молекул ЭГ на различных участках поверхности углеродной нанотрубки. По моему мнению, автор диссертации достаточно скромно отметил этот результат, в то время как понимание природы активных центров на поверхности, оценка их вклада в суммарную энергию сорбции и изучение селективности в отношении различных молекул-адсорбатов является одной из приоритетных задач современной адсорбционной науки. Нет сомнений, что развитие исследований в этом направлении позволит более четко обозначить интервал структурной селективности поверхности углеродных нанотрубок и определить круг тех соединений, для эффективного и селективного концентрирования которых углеродные наноматериалы могут быть использованы.

Четвертая глава диссертации посвящена разделению водно-солевых растворов ЭГ диализом с мозаичными и ионообменными мембранами. Важно подчеркнуть, что воронежской химической школе принадлежит приоритет в этом направлении исследований в нашей стране, что наглядно продемонстрировано в результатах данной работы. Сравнение результатов 3-й и 4-й глав диссертации в комплексе позволяют увидеть всю **оригинальность** диссертационной работы Н.В. Беляковой. Если углеродные нанотрубки хорошо сорбируют ЭГ и индифферентны к ионам K<sup>+</sup>, то исследованные мозаичные мембраны оказываются напротив, весьма эффективны для переноса солей щелочных металлов в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие эффекта Доннана. Таким образом, предлагается как бы два альтернативных подхода к разделению смеси ЭГ-водно-солевой раствор: адсорбционный и мембранный, что очень важно в практике аналитической химии в зависимости от природы объекта и целей анализа. Все это придает исследованиям Н.В. Беляковой **целостность** и **внутреннюю связь** между отдельными разделами диссертационной работы.

**Достоверность** полученных в диссертации Н.В. Беляковой результатов и выводов по ряду основных позиций и положений, выносимых на защиту, не вызывает сомнений, поскольку

они не противоречат современным представлениям из области адсорбции, ионного обмена, химии наночастиц и наноматериалов и хорошо согласуются с известными литературными сведениями по проблеме выполненного исследования. Кроме того, в работе использовано современное аналитическое оборудование, классические "мокрые" методы анализа, комплекс квантово-химических программ, что является важным показателем надежности и достоверности полученных результатов и выводов. Хочется особо отметить, что умелое сочетание расчетных методов с результатами прямых экспериментальных измерений является визитной карточкой членов научного коллектива под руководством проф. Е.В. Бутырской, внесших заметный вклад в развитие теории ионного обмена, методов компьютерного моделирования сложных физико-химических систем и современных представлений о роли межмолекулярных взаимодействий в явлениях массопереноса. Нет сомнений в том, что настоящая диссертационная работа будет иметь продолжение с целью поиска новых водно-органических систем с уникальными физико-химическими свойствами.

Диссертационная работа прошла необходимую *апробацию*. Основные результаты, положения и выводы диссертационной работы доложены и обсуждены на представительных всероссийских и международных конференциях. Важно подчеркнуть, что направления исследований по тематике диссертации неоднократно поддерживались различными грантами и программами, включая ФЦП МОиН РФ. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, включая 7 статей в профильных международных и академических изданиях, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science и Scopus, а также тезисы 8 докладов. Нельзя не отметить тот факт, что материалы диссертационной работы могут представлять большой практический интерес, в связи с чем можно рекомендовать членам научного коллектива запатентовать некоторые методики и найденные аналитические решения с целью закрепления приоритета в данной области исследований в нашей стране. Диссертационная работа Н.В. Беляковой в целом аккуратно оформлена, лаконично изложена и логично структурирована. Автореферат и публикации *полностью отражают* содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия (п.1, 2, 7, 8, 9 и 10).

Диссертационная работа Н.В. Беляковой не лишена *отдельных недостатков* и связанных с ними *вопросов*.

1. Не вполне понятна необходимость рассмотрения в литературном обзоре в виде отдельной подглавы эффекта Доннана. Приведенные выражения для описания распределения ионов между мембраной и равновесным раствором электролита достаточно тривиальны, хорошо известны и приведены во многих учебниках и пособиях по мембранным методам разделения. Никакие последние достижения в области математического описания или теоретической интерпретации этого эффекта в обзоре не приводятся (дана ссылка [18] лишь на известную монографию Хванга и Каммермайера 1981 года издания)!

2. С какой целью автор диссертации так подробно описывает хорошо известные сведения из литературы по свойствам ЭГ: физические и химические свойства; методы получения; токсикологическое действие; области применения (стр.50-52 диссер.)? Полагаю, что большая часть этой информации не имеет отношения к сути выполненного исследования. Кроме того, на стр.51 диссер. сказано, что смесь ЭГ-Н<sub>2</sub>O (60:40) замерзает при -40°C, а на стр. 52 диссер. эта же смесь замерзает уже при -49°C. Помимо этого необходимо отметить, что автор диссертации при упоминании значений температур часто использует символ "-" (тире), что приводит к путанице с определением истинного значения температуры (+ или -).

3. При характеристике использованных углеродных наноматериалов Н.В. Белякова не упоминает их чистоту. Содержали ли использованные углеродные нанотрубки ионы переходных металлов и если нет, то как это было доказано? Какова удельная поверхность молекулярных кристаллов C<sub>60</sub> (табл.2.2 на 53 стр. диссер.)? Не полно охарактеризованы использованные в работе углеродные нанотрубки, а приведенные по ним данные малоинформативны для целей диссертации (прочность на растяжение, удельная прочность, модуль Юнга и пр. для чего приведены?)! Так, например, отсутствуют сведения по их растворимости (набуханию) в различных средах, насыпной плотности, а интервал значений величин удельной поверхности (по какому реперу измерена?) приведен слишком широкий. Каким способом получены использованные в работе углеродные нанотрубки?

4. Не описаны условия кинетических исследований по определению времени установления адсорбционного равновесия. С какой целью и как долго центрифугировали раствор? В формулах (2.2)-(2.4) на стр.62 диссер. отсутствуют размерности. В тексте диссертации отсутствуют формулы (2.7)-(2.8). Как были рассчитаны коэффициенты распределения (D) ЭГ и КСl? Откуда и каким образом "переносились" углеродные нанотрубки после "сорбции" на фильтр? Изучалось ли влияние температуры на адсорбцию и влияла ли разница температур шейкера-инкубатора и центрифуги на смещение адсорбционного равновесия? Какие конкретно экспериментальные величины подвергались статистической обработке (к сожалению, не приведен пример статистической обработки хотя бы одной экспериментальной точки)?

5. Почему наличие двух "площадок" на изотерме адсорбции на рис.3.2 (72 стр. диссер.) автор объясняет наличием двух типов активных центров на поверхности, при этом игнорируется возможность проникновения адсорбата во внутрь нанотрубки. Кроме того, для корректности предложенной гипотезы должна быть также уверенность и в том, что исследованные нанотрубки были "открытыми", что, обычно, наоборот. Какой вид имеет изотерма адсорбции в случае адсорбции ЭГ на энергетически однородной поверхности C<sub>60</sub>? Почему данные по адсорбции ЭГ на C<sub>60</sub> представлены столь "скромно" в диссертации? Требуется пояснения формула (3.1) с указанием литературного источника, откуда она взята. К сожалению, в обзоре литературы отсутствует обзор работ по применению квантово-химических расчетов в адсорбции. Насколько уместными является тезис о том, что "...вследствие гидрофобных взаимодействий молекулы ЭГ выталкиваются к поверхности нанотрубки...". Как это можно доказать?

6. Рис.1 (78 стр. диссер.) соответствует рис.3.5. Утверждение автора диссертации о том, что кривая десорбции при t>650 мин выходит на плато не соответствует действительности – судя по рис.3.5 при t>650 наблюдается замедление роста величины степени десорбции от времени. Зачем в подписи к таблице 3.4 (стр.79 диссер.) указывается величина адсорбции (A), если в таблице эта величина отсутствует. Утверждение о том, что этиленгликоль образует менее прочные Н-связи с молекулами воды по сравнению с Н-связями в воде требует обязательного подтверждения.

7. На стр.91 диссер. один из выводов не имеет смысла: "... рис.4.5-4.7 следует, что хлорид калия переносится медленнее хлорида калия...". Кроме того, чем объяснить, для мембран в разных формах (КСl и NaCl) для зависимостей концентрации ЭГ от времени "участки насыщения" наступают одновременно (≈120 мин.) (рис.4.8 на 93 стр. диссер.). Как может быть оценена селективность мозаичных мембран к различным ионам? Оценивалась ли она и если да, то как?

Важно подчеркнуть, что сформулированные выше замечания и возникшие вопросы не сильно влияют на общую **положительную оценку** диссертации Н.В. Беляковой, а замечания и вопросы по целому ряду позиций следует рассматривать как элементы научной дискуссии.

Результаты работы **могут быть использованы** в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Пермском государственном университете (г. Пермь), Самарском университете (г. Самара), Институте геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского (г. Москва), Башкирском государственном университете (г. Уфа), Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка), Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (г. Москва) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по методам разделения и концентрирования в аналитической химии, химии и технологии мембранных процессов, теории и практике адсорбции и поверхностных явлений, а также квантово-химическим методам моделирования сложных физико-химических процессов. Не вызывает сомнений тот факт, что найденные новые подходы и аналитические решения к концентрированию сильно гидрофильных аналитов и разделению сложных водно-органических смесей найдут использование в реальных технологических процессах для извлечения экологически опасных водорастворимых соединений из сточных вод производств для последующей безопасной утилизации. Кроме того, могут оказаться полезными сведения по устойчивости адсорбционных ассоциатов "нанотрубка-ЭГ" для создания новых эффективных теплоносителей, сочетающих в себе уникальные криогенные свойства ЭГ и высокие теплопроводящие характеристики углеродных нанотрубок.

