

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НИР ФГБОУ ВО
«СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
д.ф.-м.н., профессор
Алексей Александрович Короновский

«3» декабря 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертацию 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

Аналитический контроль химических соединений требует постоянного совершенствования процедуры анализа, стимулирует поиск новых способов, направленных на повышение аналитических свойств компонентов смесей. Одним из важнейших этапов химического анализа является этап пробоподготовки, к известным приемам которого относятся операции разделения и извлечения, являющиеся наиболее трудоемкой стадией химического анализа. От правильно проведенной пробоподготовки в значительной мере зависит достоверность результатов химического анализа. Роль методов разделения при проведении этапа подготовки пробы усиливается вследствие возрастающих требований к чувствительности анализа и его правильности, зависящих от возможности устранения матричного эффекта. Поэтому диссертационная работа Беляковой Натальи Васильевны, посвященная разработке перспективного и экономичного способа разделения компонентов пробы диализом с мозаичными и ионообменными мембранами, а также способа твердофазной экстракции этиленгликоля (ЭГ) на углеродных наночастицах (УНЧ) является *актуальной и значимой в научном и прикладном аспектах.*

Содержание диссертационной работы

Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков и 18 таблиц. Список литературы содержит 185 источников. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка литературы. Каждая глава сопровождается выводами.

Методы исследования

В работе использованы: метод редоксметрического титрование для определения этиленгликоля, метод эмисионной фотометрии пламени для определения ионов K^+ , Na^+ , методы квантовой химии программы Gaussian для выполнения компьютерного моделирования системы сорбент-сорбат в водном растворе, метод переменных концентраций в сочетании с объемным методом для построения изотерм адсорбции, метод диспергирования для получения водных суспензий углеродных наночастиц и аналитов, метод центрифугирования для выделения из суспензии жидкой фазы, метод диализа для разделения водно-солевых растворов этиленгликоля.

Основные научные результаты

Наиболее интересными результатами, обуславливающими *практическую и теоретическую значимость* работы, представляются следующие:

1. Установленная зависимость степени извлечения ЭГ углеродными наночастицами различных производителей от торговой марки наночастиц и выявление наиболее эффективных наночастиц для целей твердофазной экстракции и разделения водно-солевого раствора этиленгликоля и хлорида калия. Показано, что углеродные нанотрубки (УНТ) «Деалтом» обеспечивают более высокую степень извлечения ЭГ (86-94 %) из водно-солевого раствора по сравнению с углеродными наночастицами других производителей и существующими сорбентами (активные угли - 74%, перлит - 65%). Доказано, что эффективное разделение этиленгликоля и хлорида калия на УНТ обусловлено удалением ЭГ к поверхности УНТ вследствие его гидрофобности и удерживанием хлорида калия в растворе вследствие гидрофильности катиона калия.

2. Доказанное методами квантовой химии наличие энергетически неравноценных сорбционных центров на углеродных нанотрубках. А именно, расчет показал, что вероятности адсорбции ЭГ концом и боковой поверхностью нанотрубок различаются ~ в 45 раз.

3. Выявленная зависимость эффективности переноса солей щелочных металлов через мозаичные мембраны АК-N от процентного содержания

анионообменной составляющей в ионообменном материале мембраны N и объяснение этой зависимости структурными особенностями мембраны. Установлено, что наиболее эффективной мозаичной мембраной для разделения ЭГ и солей щелочных металлов является мембрана АК-45 (N=45). Основой разделения при диализе с мозаичными мембранами является эффективный перенос через них солей и малоэффективный перенос этиленгликоля. Эффективное разделение целевых аналитов доказано высокими коэффициентами их разделения.

4. Показано, что эффективное разделение водно-солевого раствора ЭГ на ионообменных мембранах обусловлено эффективным переносом через них ЭГ и практическим отсутствием переноса соли вследствие явления доннановского исключения электролита из фазы мембраны. Проведено количественное сравнение эффективности периодического и непрерывного режимов диализа без протока для целей извлечения ЭГ из водно-солевых растворов. Более эффективное разделение аналитов при периодическом режиме диализа по сравнению с непрерывным режимом обеспечивается за счет периодического обновления конечной секции, что увеличивает движущую силу диализа.

Научная новизна

1. Выявлены углеродные наносорбенты с более высокой степенью извлечения ЭГ из водных и водно-солевых растворов по сравнению с известными используемыми для этих целей сорбентами.
2. Доказано, что наличие двух плато на изотерме адсорбции ЭГ углеродными нанотрубками Деалтом обусловлено существованием на УНТ энергетически неравноценных центров адсорбции.
3. Значимым является установление и объяснение факта эффективного переноса солей через мозаичные мембраны из маломинерализованных водных растворов в отличие от ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления доннановского исключения.
4. Разработаны способы и установлены механизмы эффективного разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов на углеродных нанотрубках, мозаичных и ионообменных мембранах, определены характеристики разделения.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность представленных в диссертационной работе научных результатов подтверждается применением современного аналитического оборудования, воспроизводимостью полученных результатов, взаимной

корреляцией и их согласованием с имеющимися литературными данными, применением методов математической статистики для обработки данных, использованием для интерпретации результатов высокоэффективного и надежного комплекса Gaussian с широким спектром отлаженных квантово-химических методов.

Диссертация прошла **достаточную апробацию**, результаты доложены и обсуждены на представительных международных, всероссийских конференциях. Результаты достаточно полно отражены в 15 публикациях, среди которых 7 статей в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях.

Практическая значимость

В результате широкого и многостороннего исследования, проведенного автором, предложен способ выделения этиленгликоля из растворов, содержащих соли щелочных металлов, обоснован выбор углеродных наночастиц, мозаичных и ионообменных мембран, обеспечивающих эффективное разделение, для последующего анализа методом газовой хроматографии. Выявленные эффективные углеродные наносорбенты для извлечения ЭГ могут быть использованы для концентрирования водно-гликолевых растворов и модификации существующих сорбентов с целью повышения их сорбционных свойств к ЭГ, извлечения ЭГ из сточных вод, повышения эксплуатационных свойств антифризов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертации могут быть использованы лабораториями, занимающимися разделением электролитов и неэлектролитов: в Воронежской государственной сельскохозяйственной академии, Санкт-Петербургском государственном университете, Российском государственном химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московской государственной текстильной академии им. А.Н. Косыгина.

Замечания по работе:

1. Выводы 1 и 2 диссертации повторяют первое положение, выносимое на защиту. В данных выводах необходимо было конкретизировать, каким образом гидрофобно-гидрофильные взаимодействия в исследуемой системе обеспечивают эффективное разделение целевых аналитов (это представлено в диссертации и отсутствует в выводах).

2. Не совсем понятно, как в используемых коммерческих мозаичных мембранах удается получить пространственно выделенные катионо- и анионообменные области, если мембрана готовится путем сплавления и гомогенизации анионо- и катионообменника.

3. В разделе 2.1 излишне приводить литературные данные по получению и свойствам этиленгликоля и фуллерена. Также избыточными смотрятся фотографии заводских приборов (центрифуга, шейкер...) и стандартные формулы статистической обработки данных.

4. Не указано, каким образом растворитель (вода) влияет на результаты квантово-химических расчетов: на рис. 3.3 диссертации (стр. 73) и рис. 2 автореферата (стр.8) отсутствуют молекулы воды, однако экспериментальные исследования проводились в водной среде.

5. Способы разделения разработаны для модельных смесей, отсутствуют примеры их применения к реальным объектам.

6. В работе имеются отдельные орфографические ошибки, неточности при ссылке на номер таблицы и рисунка. Например, на стр. 65 есть предложение со ссылкой на таблицу 2.1, по смыслу здесь должна быть ссылка на табл. 2.4, в таблице 2.4 вместо Na^+ указано Na^+ , вместо SO_4^{2-} – SO_4^2 . На стр. 92 имеется ссылка на рис. 2.8 (конструкция ячейки), а конструкция ячейки представлена на рис. 2.10. Также в литературном обзоре имеются рисунки с английским текстом.

Указанные замечания не являются принципиальными, имеют рекомендательный характер и не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой объемное исследование, написана хорошим научным языком, логически обоснована, результаты базируются на достаточном количестве экспериментальных и расчетных данных и поэтому сомнений не вызывают, обсуждение результатов проведено на высоком научном уровне. Работа является завершенным научным исследованием в рамках поставленных целей и задач работы.

Автореферат полностью отражает основное содержание работы, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

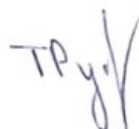
Автор продемонстрировал себя сложившимся научным работником, способным ставить и решать научные задачи.

Диссертация является научно-квалификационной работой и

соответствует критериям, установленным пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития методов разделения и концентрирования, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры аналитической химии и химической экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (протокол №4 от 30 ноября 2018 г.).

Зав. кафедрой аналитической химии
и химической экологии ФГБОУ ВО
«СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
д.х.н.



Т.Ю. Русанова

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук (02.00.02 - аналитическая химия), доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии. Тел. +7(8452)51-64-11, E-mail: tatyanarys@yandex.ru.

Сайт организации: <http://www.sgu.ru/>

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д.83, корп. 1,

Институт химии СГУ. Телефон: +7(8452)51-69-60.

Подпись Т.Ю. Русановой удостоверяю
проректор по НИР, д. физ.-мат. н., профессор



А.А. Короновский