

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Горюнова Максима Глебовича «Определение летучих соединений в газовых средах с использованием газохроматографических микрофлюидных систем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность избранной темы. Диссертационная работа Горюнова М.Г. лежит в русле как перманентных (снижение пределов обнаружения, повышение точности и сокращение времени анализа), так и современных тенденций развития аналитической химии. К последним относится миниатюризация аналитических устройств, упрощение и удешевление анализа и его реализация вне лабораторий зачастую даже не химиками-аналитиками. Возможно, через несколько десятилетий измерение содержаний важнейших загрязнителей в различных объектах окружающей среды будет таким же доступным, как измерение температуры воздуха или атмосферного давления. Во всяком случае, диссертационная работа Горюнова М.Г., посвященная разработке газохроматографических микрофлюидных систем, является определенным шагом в этом направлении, и её актуальность не вызывает каких-либо сомнений. Существующие методы контроля химического загрязнения воздушных сред, основанные на традиционном лабораторном анализе с предварительным отбором и транспортировкой проб, связаны с возможным образованием артефактов, подвержены действию человеческого фактора и не обеспечивают достаточно высокой оперативности получения аналитической информации.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Научные положения, вынесенные на защиту, выводы и рекомендации в диссертационной работе Горюнова М.Г. подробно аргументированы и логически обоснованы. Исследование аналитических возможностей разработанных автором газохроматографических

микрофлюидных систем (ГМС) выполнено в рамках общепринятой тарелочной теории хроматографии. Проведено детальное изучение влияния геометрии микроканалов, скорости потока газовой фазы, природы удерживаемых аналитов и их концентрации на эффективность газохроматографического процесса (высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ)), степень хроматографического разделения аналитов и время анализа. Предложены и исследованы аналитические возможности семи ГМС с различными по полярности стационарными фазами. Эффективность разработанных ГМС и их разрешающая способность были сопоставлены с аналитическими характеристиками стандартной микронасадочной колонки с таким же поперечным сечением. Всесторонний характер проведенных исследований и их объективная оценка исключают случайный характер полученных в работе результатов.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов диссертационной работы Горюнова М.Г. базируется на многообразии использованных современных технических средств измерений и критическом анализе полученных результатов. Используя разработанные дозирующее устройство, микротердесорбер, обсуждавшиеся выше ГМС и микротермохимический детектор, автор предложил полноценный аналитический комплекс для оперативного контроля содержания важнейших предельных, непредельных и ароматических углеводородов в воздушных средах, а также указанных компонентов и примесей постоянных газов в природном газе. Результаты испытаний разработанного комплекса и их статистическая обработка показали, что по большинству своих метрологических характеристик он превосходит известные методические решения в ранге ГОСТ и ПНДФ (природоохранный нормативный документ федеративный). Это сопоставление проведено в рамках общепринятых в отечественной метрологии алгоритмов, опирающихся на концепцию погрешности и её случайной и систематической составляющих.

Научная новизна. Основным элементом научной новизны диссертационной работы Горюнова М.Г. является создание нового типа хроматографических колонок и устройств для концентрирования, которые базируются на формировании микроканалов на плоскости, что позволяет многократно сократить их геометрические размеры и обеспечивает резкое сокращение общей продолжительности анализа, включая стадию концентрирования. Новизна работы подтверждена 5 патентами РФ, которые охраняют основные элементы и сам разработанный газовый хроматограф на основе ГМС. Диссертантом опубликован обстоятельный критический обзор по микрофлюидным системам в газовом анализе. Результаты исследований нашли свое воплощение в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Они неоднократно докладывались на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах. Работу в целом отличает внутреннее единство и нацеленность на получение позитивных результатов. Результаты работы могут быть рекомендованы для дополнения существующих рабочих программ учебных дисциплин по направлению «Химия» и смежных направлений.

Практическая значимость. В диссертационной работе Горюнова М.Г. предложены новые инструментальные и методические решения в области газохроматографического определения органических и неорганических газов. По сравнению с известными аналогами эти решения отличаются возможностью дистанционного мониторинга объектов окружающей среды и обеспечения безопасности на производствах нефтегазовой и химической промышленности. Результаты диссертационной работы позволят создать новое поколение портативных аналитических приборов для анализа газовых сред, отличающихся уменьшенными габаритами, что позволяет использовать их как в стационарных лабораториях, так и во внелабораторных условиях. Они характеризуются повышенной экспрессностью анализа, уменьшенными энерго- и ресурсопотреблением; значительно сниженной стоимостью, высокой доступностью оборудования, а также возможностью эксплуатации в

автоматическом режиме с обработкой информации о состоянии анализируемого объекта при непрерывном on-line мониторинге.

Замечания и вопросы к работе не носят принципиального характера, а относятся скорее к форме представления полученных результатов.

1. Название работы не отражает её новаторского характера. В названии вместо слова «Использование» лучше было бы применить слово «Разработка».

2. Замечания по обзору литературы (глава 1).

2.1. В табл. 2 диссертации нет литературных ссылок, а также отсутствует информация о твердофазной микроэкстракции, как об одном из эффективных способов концентрирования при анализе газовых сред.

2.2. В обзоре литературы автор большее внимание уделяет актуальности анализа выдыхаемого воздуха для неинвазивной медицинской диагностики заболеваний, однако в экспериментальной части работы мы не находим примеров подобного анализа.

2.3. К категории курьёзов можно отнести некоторые сведения о составе выдыхаемого воздуха в табл.3 диссертации. Указанная в ней концентрация угарного газа ($> 2 \%$) превосходит смертельную, а в качестве источника кислорода (16%) указан окислительный дыхательный взрыв при фагоцитозе. Для справки фагоцитоз – это процесс, при котором клетки захватывают и переваривают твёрдые частицы.

2.4. Нет четкого определения, что такое микрофлюидные системы.

2.5. В табл. 5 не указаны параметры десорбции для ловушки с Carborак X.

2.6. Молекулярные сита CaX имеют средний диаметр пор 8 ангстрем, а не 5, как указано в тексте диссертации (стр. 32, предпоследний абзац).

3. Замечания по главе 2.

3.1. Шлифование поверхности осуществляют не до 6 класса точности (стр. 52, абзац 2), а до 6 класса шероховатости.

3.2. Рис. 20. Не указаны условия анализа.

3.3. Рис. 21 диссертации (рис. 1 автореферата) требует отдельного обсуждения. Широко известное трехчленное уравнение Ван-Деемтера, на которое ссылается диссертант при обсуждении этого рисунка, не содержит величин, характеризующих геометрические параметры хроматографической колонки (см. В. Супина. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир. 1977. С. 23) Дополнительное четвертое слагаемое, отражающее вклад в величину ВЭТТ радиуса колонки и характеризующее так называемый стеночный эффект, ввел Дж. Гидднигс (Там же, с. 28). Это слагаемое пропорционально скорости потока газа-носителя. Таким образом, выявленное в диссертационной работе увеличение эффективности колонки (микрофлюидной системы) с уменьшением её сечения в области больших скоростей потока газа-носителя объясняется не уменьшением сопротивления массопередаче, которое не зависит от размеров колонки, а уменьшением стеночного эффекта.

4. Замечания к главе 4.

4.1. В качестве одного из основных недостатков традиционных лабораторных анализов с предварительным отбором проб диссертант справедливо указывает на возможное образование артефактов при хранении и транспортировке проб в лабораторию. Однако в качестве тестовых веществ в работе выбраны наиболее устойчивые при хранении органические соединения – алифатические и ароматические углеводороды.

4.2. В табл. 28 диссертации (табл. 6 автореферата) сопоставлены метрологические характеристики методик определения углеводов для разработанных микрофлюидных систем и известных решений в ПНДФ. Следует отметить, что подобное сравнение по пределам обнаружения не является корректным, поскольку в случае микрофлюидных систем проводилось концентрирование, а при реализации ПНДФ – нет. Кроме того, приведенные автором значения относительной погрешности (до 55 %) в несколько раз превосходят относительную погрешность, декларируемую в ПНДФ (23 %). Это требует пояснений.

Перечисленные выше замечания не оказывают значительного влияния на научное содержание работы и не меняют высокой оценки диссертации Горюнова М.Г. Содержание автореферата и опубликованных работ соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Заключение. Диссертация Горюнова М.Г. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития аналитической химии, выполнена на высоком научном уровне, отвечает специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Горюнов Максим Глебович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент
Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры аналитической химии
Института химии ФГБОУ ВО СПбГУ

Родинков Олег Васильевич

18.01.2019

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Адрес 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Телефон (812)-428-94-24. Электронная почта o.rodinkov@spbu.ru



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей