

О Т З Ы В

официального оппонента, кандидата химических наук, Васильевой Е.В.
на диссертацию **Журавлёвой Галины Александровны** на тему:
«Поверхностно-слоиные сорбенты на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных органических соединений»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа Г.А.Журавлёвой посвящена разработке высокоэффективных поверхностно-слоиных сорбентов на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных низкомолекулярных органических соединений, таких как низшие спирты и кетоны.

Среди множества проблем, волнующих современное общество, охрана окружающей среды занимает одно из первых мест. В атмосфере циркулирует огромное число веществ техногенного происхождения, многие из которых имеют исключительно высокую токсичность. По сравнению с большинством углеводов, O-, N-, S-содержащие органические соединения обладают более высокой физиологической активностью и оказывают значительное влияние на окружающую среду и здоровье людей. Определение полярных органических соединений на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций в атмосферном воздухе, несомненно, является важной экологической задачей, сложность решения которой особенно затрудняется во влажном атмосферном воздухе. С этой точки зрения актуальность представленной на отзыв диссертационной работы Г.А.Журавлёвой не вызывает сомнений.

Диссертация Г.А.Журавлёвой изложена на 102 страницах машинописного текста и состоит из введения, 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике диссертации.

Вторая глава содержит информацию об использованных оборудовании, реактивах и материалах, методиках приготовления растворов и сорбентов, изложено описание эксперимента. Представлены схемы исследования, расчёты результатов измерений, оценена их погрешность.

В третьей главе обосновывается выбор материалов для получения поверхностно-слоиных сорбентов с различной полярностью и представлены методики их приготовления.

В четвертой главе изложены результаты изучения закономерностей удерживания полярных органических соединений из газовой фазы сорбентами на основе непористых солей. Проведена оценка полярности сорбентов на основе хлорида кобальта.

Пятая глава посвящена разработке твёрдофазного осушителя для избирательного поглощения водяного пара при газохроматографическом анализе влажного воздуха с

с сорбционным концентрированием.

В шестой главе представлена разработанная Г.А.Журавлёвой двухколоночная схема сорбционного концентрирования аналитов при анализе влажного воздуха.

Диссертация заканчивается чётко сформулированными выводами.

В списке цитируемой литературы 117 наименований. Графический материал диссертации представлен 30 рисунками и 17 таблицами.

Общепризнанным методом определения органических соединений, загрязняющих воздух, является газохроматографический метод. Содержание загрязнителей, как правило, находится на фоновом или следовом уровне. Достоверное и надёжное определение их невозможно без применения метода концентрирования. Стандартные, уже ставшие классическими, методы концентрирования подразделяются на криогенные, мембранные, абсорбционные и адсорбционные. В представленном в первой главе диссертации обзоре литературы Г.А.Журавлёва выбирает адсорбционный метод концентрирования, а сравнения закономерности сорбционного концентрирования и типы сорбентов, Г.А.Журавлёва отдаёт предпочтение динамической сорбции на поверхностно-слоистых сорбентах, которые имеют более высокую сорбционную ёмкость, чем традиционные сорбенты той же химической природы. Анализируя литературные источники, Г.А.Журавлёва приходит к выводу о необходимости разработки поверхностно-слоистых сорбентов с более эффективными сорбционно-активными материалами по отношению к полярным органическим соединениям, содержащимся в воздухе, и предполагает, что в качестве таких материалов могут выступить высоко-полярные неорганические соли, способные к ион-дипольному взаимодействию с молекулами органических соединений, содержащими полярные функциональные группы.

Однако, при исследовании воздуха исследователи отмечали значительные трудности, с которыми они сталкивались на стадии термодесорбции, обусловленные наличием паров воды в анализируемых пробах воздуха. Вода, которая содержится в воздухе, может в разы превышать содержание определяемых органических соединений. Пары воды резко снижают сорбционную ёмкость сорбента, а попадая в хроматографическую колонку после термодесорбции, значительно ухудшают результаты измерений. Перспективным решением этой проблемы является осушение анализируемого воздуха с помощью избирательных сорбентов. Г.А.Журавлёва приводит литературные данные по использованию различных неорганических солей для удаления паров воды из анализируемых проб воздуха. Таким образом, ещё одной задачей, которую ставит перед собой Г.А.Журавлёва, является подбор осушителя для анализа влажного воздуха.

Не останавливаясь более подробно на анализе литературного обзора, следует сказать, что он написан четким, хорошим языком. Большинство рассмотренных работ выпол-

нены в 1990-2010 г.г., что лишний раз подтверждает актуальность и своевременность выбранной темы диссертационной работы.

Во 2-ой главе диссертации, как уже было отмечено, описаны аппаратура, реактивы, техника и методика эксперимента. Хроматографические определения Г.А.Журавлёва проводила на отечественном газовом хроматографе "Цвет 500 М", снабжённом ПИД. Описана методика приготовления модельных растворов и газовых смесей. Подробно приведена методика оценки сорбционных свойств исследуемых материалов и приведена схема для определения проскока паров воды. Во второй главе приведена разработанная Г.А.Журавлёвой оригинальная схема установки для получения информации об удерживании паров воды из воздуха. Также во второй главе приведены алгоритмы обработки результатов измерений и оценки их погрешности.

Собственные результаты экспериментальных исследований Г.А.Журавлёвой представлены в 3-6 главах. В качестве сорбционно-активных материалов для получения поверхностно-слоистых сорбентов Г.А.Журавлёва использовала активные угли БАУ и ФАС. Однако они плохо удерживают низкомолекулярные полярные органические соединения, такие как метанол или ацетон. Предположив, что этот недостаток может быть преодолен нанесением в поры сорбентов неорганических солей, способных сорбировать пары полярных органических соединений, Г.А.Журавлёва в ходе исследования целого ряда неорганических солей установила, что наиболее эффективное удерживание (концентрирование) паров метанола и ацетона обеспечивают соли, хорошо растворяющиеся в них и имеющие многозарядный катион. Из изученных такими неорганическими солями оказались перхлорат магния и хлорид кобальта (II). Перхлорат магния обеспечивает максимальные параметры удерживания метанола и ацетона, хлорид кобальта уступает. Но, вследствие более высокой термостойкости хлорида кобальта, предпочтение было отдано ему. Далее Г.А.Журавлёва установила оптимальное содержание соли, наносимой на поверхностно-слоистый сорбент, которое составило 20-30 % от массы носителя. Нанесение хлорида кобальта на сорбент позволило достичь высоких объёмов удерживания аналитов по сравнению с немодифицированными сорбентами, причём наибольший объём удерживания метанола был установлен для модифицированного активного угля ФАС.

Важным моментом работы явилось также проведённое Г.А.Журавлёвой сравнение полярности различных сорбентов на основе хлорида кобальта: эти сорбенты проявляют уникально высокое сродство к сильно полярным кислородсодержащим органическим соединениям (метанол, ацетон) и значительно меньшее сродство к менее полярным, например, бензолу, пиридину или нитрометану.

Изучение скорости движения газа-носителя показало, что увеличение скорости сокращает стадию сорбционного концентрирования.

Как отмечалось выше, определению органических загрязнений в воздухе в значительной степени мешает влажность воздуха. Эту задачу в своём исследовании попыталась решить Г.А.Журавлёва и провела сравнительный анализ неорганических солей, таких как KF, K₂CO₃, CaCl₂, CuSO₄, CoCl₂, Mg(ClO₄)₂, которые были использованы в качестве осушителя и наносились в количестве 15% на сорбент – пороход. Полученные кривые накопления водяного пара сорбентом-осушителем показали, что наиболее эффективными являются хлорид кальция, затем фторид калия. Однако, хлорид кальция одновременно с водой очень хорошо поглощает метанол. Фторид калия является более избирательным. Именно сорбент на основе фторида калия, обладающий способностью к избирательной сорбции паров воды, и был использован Г.А.Журавлёвой в качестве осушителя при сорбционном концентрировании полярных органических соединений из влажного воздуха.

Применение разработанного осушителя позволило реализовать двухколоночную схему сорбционного концентрирования аналитов и последующее их хроматографическое определение. Оценка аналитических возможностей разработанной двухколоночной схемы была проведена Г.А.Журавлёвой на модельных растворах аналитов и на реальных пробах воздуха. Также Г.А.Журавлёвой было проведено сравнение предлагаемой схемы анализа с используемыми в настоящее время методиками выполнения измерений: предлагаемая схема анализа показала в несколько раз меньший предел определения аналитов.

На основе проделанной работы Г.А.Журавлёвой разработаны высокоэффективные поверхностно-слойные сорбенты на основе хлорида кобальта, проявляющие высокое адсорбционное сродство к низкомолекулярным органическим спиртам и кетонам, выявлены закономерности удерживания органических соединений различной полярности исследуемыми непористыми солями, предложен осушитель на основе фторида калия для избирательного поглощения водяных паров при анализе влажного воздуха. Предложенная двухколоночная схема сорбционного концентрирования при анализе влажного воздуха позволила предложить экспрессное газохроматографическое определение низших спиртов и кетонов в воздухе на уровне единиц мкг/м³, что значительно ниже применяемых в настоящее время методик выполнения измерений.

Следует отметить, что разработка такого экспрессного метода определения низших спиртов и кетонов в воздухе, осуществленная Г.А.Журавлёвой, является весомым вкладом в аналитическую химию атмосферы. Предложенная двухколоночная схема сорбционного концентрирования с последующим газохроматографическим анализом логически обоснована и проверена с достаточно высокой степенью надежности на модельных градуировоч-

ных растворах изучаемых компонентов. Полученные результаты представляют значительный интерес с точки зрения методической основы для создания практической методики анализа.

Принципиальных замечаний, ставящих под сомнение выводы и результаты диссертации, нет. Однако, можно сделать замечание, носящее скорее рекомендательный характер на дальнейший этап работы. Поскольку проведенное исследование бесспорно имеет большое практическое значение, хотелось бы, чтобы результаты, полученные на модельных растворах и одной пробе воздуха (вторая проба воздуха была получена введением добавки в исходную), были подтверждены при анализе большего количества реальных проб атмосферного воздуха или воздуха рабочей зоны. Как правило, в реальных пробах имеется достаточно большой набор, так называемых, мешающих факторов, которые очень важно учитывать при проведении аналитических определений. Поэтому несомненно, значение представленного экспрессного метода анализа еще более возрастет, если полученные в работе достаточно низкие (2 мкг/м^3 для метанола и $0,7 \text{ мкг/м}^3$ для ацетона) пределы обнаружения подтвердятся на реальных пробах.

В целом диссертация содержит интересный и новый материал, эксперимент выполнен тщательно, все полученные результаты количественных измерений сопровождаются оценкой погрешности. Расчёты выполнены правильно, но отмечу, что в перечне использованной метрологической литературы приведены не актуализированные нормативные документы, которые в настоящее время имеют более современную редакцию.

В диссертации имеются незначительные текстовые опечатки, но они не снижают впечатления от изложенного материала.

По объему, научной и практической значимости представленная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Г.А.Журавлёва, несомненно заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Автореферат диссертации, а также опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации.

Официальный оппонент, кандидат химических наук,
Начальник аналитической лаборатории
ООО «МОНИТОРИНГ»



Е.В.Васильева

Подпись Е.В.Васильевой заверяю:
Генеральный директор ООО «МОНИТОРИНГ»



Т.М.Королёва

01.09.2014 г.