

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Мельниченко Артёма Николаевича

«Хроматомембранный массообменный процесс в поликапиллярных матрицах и его аналитические возможности»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

В последние десятилетия значительно повысилось техническое оснащение и уровень развития химической, фармацевтической и медико-биологической промышленности, что привело не только к стремительному совершенствованию аналитических методов контроля различных химических процессов, анализа окружающей среды, но и к повышению требований к автоматизации, метрологическим характеристикам приборов, стандартизации и валидации методик анализа. Одними из наиболее универсальных способов аналитического контроля различных органических и неорганических соединений являются хроматографические и хромато-мембранные методы анализа, сочетающие в себе возможность проведения высокоселективного скоростного разделения и идентификации исследуемых смесей.

В этих направлениях Артёмом Николаевичем Мельниченко проводились научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, а именно разработка новых инструментальных вариантов хроматомембранных разделений. В связи с этим, **актуальность** диссертационной работы Мельниченко А.Н. не вызывает сомнений.

Диссертация Мельниченко А.Н. изложена на 120 страницах, содержит 37 рисунков, 18 таблиц и состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка литературы из 110 наименований. Экспериментальные части работы приведены в начале соответствующих разделов с результатами и их

обсуждением. К сожалению, автор не приводит список принятых в работе сокращений, что затрудняет чтение и восприятие результатов.

Во введении обосновывается необходимость усовершенствования структуры хроматомембранных массообменных блоков и практическая значимость работы, однако слишком кратко показана научная новизна работы. Это приводит к тому, что целью работы, как считает автор, “является улучшение аналитических характеристик ячеек”, а не создание нового типа хроматомембранных ячеек. Именно последние являются краеугольным камнем всей изложенной в других разделах работы.

Литературный обзор включает два раздела, касающиеся методов разделения аналитов между потоками двух фаз. Значительное внимание уделено хроматомембранным массообменным процессам в системах жидкость-жидкость и жидкость-газ. Именно этот раздел является основополагающим для понимания всей дальнейшей работы. Второй раздел посвящён аналитическим методам определения выбранных для диссертации аналитов. Полагаю, что для лучшего восприятия работы именно в такой последовательности необходимо было и подавать в диссертации материалы по литературному обзору – обратный порядок структурирования литературного обзора, использованный в диссертации, затрудняет целостное восприятие материала.

В ходе выполнения диссертационной работы Артёму Николаевичу Мельниченко удалось получить целый ряд новых результатов, отвечающих основным целям работы.

Научная новизна диссертации заключается прежде всего в том, что разработан совершенно новый подход к получению хроматомембранных бипористых гидрофобных поликапиллярных матриц с “транспортными” каналами, позволяющими перейти от чисто диффузионного процесса разделения аналитов к смешанному диффузионно-конвекционному механизму разделения. Последнее обстоятельство позволяет резко ускорить

процесс массообмена между фазами и тем самым, уменьшить время анализа увеличить воспроизводимость этого аналитического метода. К другим новым научно-техническим достижениям данной диссертационной работы можно отнести найденное автором научное об основание причин возникновения “эффекта памяти” в хроматомембранных ячейках (ХМЯ) и предложенные пути устранения этого нежелательного эффекта. Всё это, как и подробно исследованные в работе варианты конструирования поликапиллярных фазоразделительных газодиффузных мембран позволили получить совершенно новый тип ХМЯ, способных работать в непрерывном on-line режиме анализа.

Принципиально важным результатом, имеющим **научную новизну и практическую значимость**, является не только разработанный тип хроматомембранной поликапиллярной ячейки, позволившей значительно усовершенствовать приборную базу инструментальных аналитических методов разделения и концентрирования, но и предложенные автором аналитические методики определения фенола, аммиака, хлорорганических соединений в режиме on-line методами хроматомембранной газовой и жидкостной экстракции в поликапиллярных ХМЯ. Достоверность полученных результатов на основе ХМЖЭ и ХМГЭ подтверждена не только данными при введении внутренних стандартов аналитов в on-line режиме анализа, но и независимыми референтными методами. Полученные А.Н. Мельниченко результаты несомненно будут востребованы при автоматизации методов аналитического контроля таких вредных органических соединений, как хлороформ, четырёххлористый углерод, фенол и аммиак в питьевой воде и окружающей среде.

Личный вклад автора подтверждается опубликованными работами. Основные положения диссертационной работы отражены в 12 публикациях, 4 из которых в журналах из перечня ВАК. Апробация работы осуществлена на 7 Международных и Всероссийских конференциях при обсуждении

материала, вошедшего в диссертационную работу. Из представленных А.Н.Мельниченко материалов в тезисах, научных статьях, автореферате и самом тексте диссертации видно, что автор принимал личное участие на всех этапах работы и проявил высокий уровень владения широким рядом экспериментальных физико-химических методов и необходимыми техническими навыками для решения всех поставленных в работе задач. Таким образом, согласованные результаты обуславливают достоверность полученных автором данных и правомерность сделанных им выводов.

Несмотря на перечисленные достоинства, представленная работа содержит ряд неточностей и недостатков. Прежде всего, как мне кажется, неудачно сформулирована цель работы – “улучшение аналитических характеристик”, а не, например, “разработка нового типа хроматомембранного разделительного блока для концентрирования и т.д.”. Это замечание ни в коей мере не касается сущности работы, а несёт пример неудачной формулировки основной цели научно-технических исследований. Диссертация хорошо оформлена, но содержит незначительное количество опечаток. Однако, неудачное расположение глав в литературном (их надо бы поменять местами) привело к тому, что некоторые сокращения и символы раскрываются только во второй части обзора.

По работе следует сделать следующие вопросы и замечания:

1. При изготовлении поликапиллярных массообменных блоков (стр. 44) используется $\Delta P = 2,7 \text{ г/см}^2$ (в других местах пишется гс/см^2 , почему?), а для получения сборки массообменных блоков из листов (2,2 мм) применяется $\Delta P = 27 \text{ г/см}^2$ (стр. 48-49). Чем вызвано 10-и кратное увеличение давления и к чему это приводит по сравнению с первым способом, с точки зрения физико-химических параметров?
2. Так как в диссертации не приведены данные по технологическим параметрам процесса получения бипористых массообменных блоков (есть только ссылка на работу Москвина Л.Н., стр. 49, [1], 1994 г.) требуется

пояснение – какие отличия в технологическом процессе существуют при получении матрицы поликапиллярных блоков.

3. При получении сборки (стр. 48-49) уже готовых полимерных пластин (их спекание) снова меняется ΔP до $2,7 \text{ г/см}^2$ (листы получают при 27 гс/см^2). Чем вызвано такое изменение ΔP и достаточно ли его для получения сборки с максимально бесшовными стыками? Влияют ли эти швы на массообмен анализата при пропускании через сборку?
4. При получении листов (2,2 мм) была изменена технология, приводящая к изменению макропор (бипористые – сито 160 мкм, стр. 44; пластинчатые – 90 мкм, стр. 48). Однако, влияние существенного изменения морфологических свойств на динамику массообменных процессов нигде не рассматривается при сравнении бипористых и поликапиллярных ХМЯ.
5. По хроматомембранной ячейке (рис. 10, 11 на стр. 50-51).
 - 5.1. Влияют ли геометрические и другие характеристики устройства коллектора на равномерность потока газовой фазы?
 - 5.2. Нет описания, что из себя представляют крупнопористые буферные подложки
 - 5.3. Используется термин «фазоразделительная мембрана» (стр. 50), а далее (стр. 58) даётся первое объяснение, что это такое и вводится термин «газодиффузионная мембрана» - это одно и то же?
6. Почему и на каком основании автором сделан вывод, что «в случае треугольных каналов, имеющих соизмеримые площади (как это проверялось?) сечения, сопротивление для газа значительно выше» (табл.1, стр. 52)
7. В табл. 4 (стр. 59) приведены данные по сравнению экспериментальных мембран, полученных автором из фторопласта, с гидрофобной мембраной НПО «Экофлон». Однако никаких технических характеристик подобных мембран не приведено.

8. Оценивалась ли рентабельность непрерывного автоматизированного анализа в, например, методах жидкостной абсорбции (непрерывная подача азота 10 мл/мин.), по сравнению с традиционными химическими методами определения хлороформа и четыреххлористого углерода?
9. Не могли бы Вы более чётко объяснить вывод о том, что «единственным недостатком непрерывного варианта, по сравнению с дискретным, является более высокие пределы обнаружения, что связано с ограничением для соотношения расходов фаз»?
10. Увеличение концентрации аналита при переходе от более летучего вещества к менее летучему в 10 раз приводит к увеличению эффекта памяти в 2 раза. Как-нибудь можно объяснить эту закономерность? При этом такой корреляции с коэффициентом распределения не наблюдается.
11. Что автор подразумевает под «унифицированной поликапиллярной хроматомембранной ячейкой»?
12. Вопрос по выводам. В чём выражается унифицированность и в чём отличие ХМЯ от такого же варианта, разработанного Л.Н. Москвиным (рис. 3, стр. 36)?

Указанные замечания не снижают ценность работы в целом. Принимая во внимание актуальность проведения исследований, технологическую значимость результатов, следует считать, что диссертационная работа Мельниченко А.Н. на тему «Хроматомембранный массообменный процесс в поликапиллярных матрицах и его аналитические возможности» соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.02 – аналитическая химия в соответствии с пунктом 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённое постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013г.

Автор диссертации – Мельниченко Артём Николаевич заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Зав. аналитической лаборатории, д.х.н.,
ИВС РАН,
199004, Санкт-Петербург, Большой
проспект 31
тел. (812) 323-58-80
krasikov@lenchrom.ru

В.Д. Красиков

Красиков В.Д.

