



## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Петруниной Александры Романовны на тему: «Хроматомембранная газовая экстракция в процессах концентрирования летучих органических соединений из водных растворов и генерирования стандартных газовых смесей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.02 — Аналитическая химия.

**Актуальность темы исследования.** Разработка высокоэффективных методов экспрессного определения летучих органических веществ в водных объектах окружающей среды и методов генерирования стандартных газовых смесей с известной концентрацией этих веществ, на которые направлено обсуждаемое исследование, несомненно, относятся к актуальным проблемам современной аналитической химии. Автору в рамках своей диссертационной работы удалось продвинуться в решении обеих указанных проблем с единых позиций хроматомембранной газовой экстракции – одного из хроматомембранных методов непрерывного разделения веществ. Эти методы были впервые предложены и реализованы на кафедре аналитической химии СПбГУ в конце прошлого века и с тех пор успешно там развиваются. Ранее было показано, что хроматомембранный вариант газовой экстракции по эффективности массообмена существенно превосходит традиционные аналоги. Однако доказательство преимуществ носило несколько иллюстративный характер и не затрагивало многих аналитических и метрологических аспектов нового метода.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.** В процессе выполнения диссертационной работы автору удалось решить несколько взаимосвязанных задач:

- выявить закономерности и обосновать оптимальные условия экспрессной хроматомембранной газовой экстракции летучих органических веществ из водных растворов в сочетании с их газоадсорбционным концентрированием;
- обосновать преимущества композиционных поверхностно-слоистых сорбентов при реализации этого сочетания;



- предложить новый вариант осуществления хроматомембранных массообменных процессов в системе жидкость–газ на гранулированных композиционных угольно-фторопластовых сорбентах;
- разработать методические основы хроматомембранного генерирования стандартных газовых смесей летучих органических соединений на композиционных матрицах, содержащих сорбционно-активные материалы;
- оценить метрологические возможности хроматомембранного генерирования стандартных газовых смесей на композиционных и традиционных матрицах в режимах полного и частичного извлечения целевых компонентов.

Положения, выносимые на защиту, промежуточные и основные выводы в обсуждаемой диссертационной работе аргументированы и обоснованы. Достоверность полученных результатов также не вызывает сомнений, поскольку они получены с использованием современного газового хроматографа и вспомогательного оборудования (цифровой формирователь газовых потоков, термодесорбер, циркуляционный термостат) и подвергнуты метрологической обработке.

Логика обсуждаемой работы достаточно строга, а её структура – традиционна. Работа изложена на 99 страницах машинописного текста и помимо введения, заключения и списка литературы (172 наименования) состоит из пяти глав: обзора литературы, экспериментальной части и трех глав с полученными данными и их обсуждением. Важным позитивным моментом является завершение всех глав обсуждаемой диссертации (кроме экспериментальной части) промежуточными выводами, что придает работе целостный характер и завершенность. Экспериментальную часть предваряет обстоятельный обзор литературы, в котором адекватно отражены современные тенденции в развитии методов определения и концентрирования летучих органических веществ в водных растворах и методов получения стандартных газовых смесей этих веществ с известными концентрациями. Обширный список литературы представлен работами ведущих ответственных и иностранных авторов в области данной проблематики. Особенно досконально изложены проблемы генерирования стандартных газовых смесей. Что, впрочем, неудивительно, поскольку диссертант является соавтором обзорной статьи, посвященной методам и средствам получения этих смесей. В экспериментальной части подробно описаны методики получения бипористых матриц хроматомембранных ячеек



и схемы сопряжения последних с газовым хроматографом. Поскольку хроматомембранные ячейки до сих пор не являются коммерчески доступными устройствами, принципиально важно, что описанные процедуры позволяют воспроизвести полученные в работе результаты.

**Научная новизна работы.** Несмотря на наличие работ нескольких предшественников, исследовавших закономерности хроматомембранной газовой экстракции применительно к решению как химико-аналитических, так и химико-метрологических задач, научная новизна обсуждаемой диссертации не вызывает сомнений. Диссертантом выявлены закономерности и найдены оптимальные условия (температура, пористая структура и конфигурация массообменного слоя в хроматомембранной ячейке) осуществления хроматомембранной газовой экстракции летучих органических соединений из водных растворов в сочетании с их газоадсорбционным концентрированием для последующего газохроматографического определения. Обосновано преимущество композиционных поверхностно-слоистых угольно-фторопластовых сорбентов в увеличении скорости концентрирования аналитов по сравнению с традиционными объемно-пористыми сорбентами при реализации этого сочетания и найден оптимальный сорбционно-активный материал (активный уголь ФАД), обеспечивающий максимальные коэффициенты концентрирования аналитов.

Впервые реализованы непрерывный и дискретный варианты хроматомембранной газовой экстракции на гранулированных носителях и гранулированных композиционных угольно-фторопластовых сорбентах. В отличие от используемых ранее блочных (монолитных) композиционных сорбентов, в случае их гранулированных аналогов становится возможным увеличение содержания сорбционно-активных материалов до 40 % от массы носителя. Пропорционально увеличению содержания сорбционно-активного материала увеличивается объем однократно генерируемой стандартной газовой смеси при использовании этих сорбентов.

**Практическая значимость работы.** Практическая значимость логически вытекает из её научной новизны. Разработаны экспрессные схемы анализа, основанные на хроматомембранной газовой экстракции и газоадсорбционном концентрировании аналитов, в сочетании с их одноступенчатой (алифатические спирты и кетоны) и



двухступенчатой (ароматические и хлорированные углеводороды) термодесорбцией. Предложенные схемы позволяют в 2-3 раза сократить продолжительность стадии концентрирования по сравнению с известными схемами.

Доказана возможность многократного увеличения объема генерируемых стандартных смесей летучих органических веществ за счет осуществления дискретного варианта хроматомембранного массообменного процесса в системе жидкость–газ–твердое тело на гранулированных композиционных угольно-фторопластовых сорбентах. По сравнению с традиционной непрерывной газовой экстракцией из неподвижных водных растворов, её хроматомембранный вариант позволяет в 5-20 раз увеличить объем генерируемой газовой смеси без перезаполнения хроматомембранной ячейки.

По результатам исследований, выполненных диссертантом, опубликовано 4 статьи и сделано 5 докладов на конференциях. Диссертационная работа в целом производит благоприятное впечатление, однако имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В работе разработаны методики определения соединений, относящихся к самым различным классам органических веществ (спирты и кетоны, простые и сложные эфиры, ароматические углеводороды), однако в перечне аналитов нет таких распространенных загрязняющих природные вод компоненты, как алифатические углеводороды. Какими критериями руководствовался диссертант при выборе тестовых веществ?

2. К настоящему времени предложено несколько удобных устройств для выделения летучих органических соединений из водных растворов с целью их газохроматографического определения после термодесорбции непосредственно в инжекторе газового хроматографа. В работе использованы довольно редкие, коммерческие не доступные сейчас хроматомембранные ячейки. Насколько долговечны разработанные ячейки, и для анализа каких реальных объектов они могут быть использованы?

3. В таблице 8 приведены данные по объемам удерживания фенола на девяти различных сорбентах. Однако информация, подтверждающая возможность его определения с помощью разработанных автором методик, в диссертации отсутствует. То же самое относится и к получению стандартных газовых смесей с заданной концентрацией фенола. Чем это можно объяснить?



POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA

Instytut Nauk Leśnych

Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

15-531 Białystok ul. Wiejska 45e p. 118b

Tel. 85 746-95-90 (Białystok) tel. 85/682-95-00 (Hajnówka)

Высказанные замечания не снижают общей положительной оценки обсуждаемой диссертационной работы.

**Заключение.** Диссертация Петруниной Александры Романовны на тему: «Хроматомембранная газовая экстракция в процессах концентрирования летучих органических соединений из водных растворов и генерирования стандартных газовых смесей» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Петрунина Александра Романовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.02 — Аналитическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

доктор химических наук, профессор,

профессор Института лесных наук,

Белостокский технологический университет

e-mail: isidorov@uwb.edu.pl; v.isidorov@pb.edu.pl; tel. +48 882 546 219

Białystok University of Technology, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

Дата: 26.04.2021

Исидоров В.А.