

## ОТЗЫВ

председателя 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** определения микроконцентраций летучих органических соединений (ЛОС) в водных растворах связана с необходимостью санитарно-гигиенического и экоаналитического контроля загрязненности природной и питьевой воды. Для этой цели наиболее целесообразно использование парофазного газохроматографического анализа (ПГА), основанного на различных вариантах газовой экстракции. Особый интерес представляют варианты проточной газовой экстракции, где реализуется непрерывное извлечение ЛОС из потока анализируемой жидкости в поток газа-экстрагента. Другой не менее важной задачей являлась разработка новых принципов создания стандартных газовых смесей (СГС). Решению этих актуальных задач в рамках хроматомембранной газовой экстракции и посвящена кандидатская диссертация Петруниной А.Р.

Диссертационная работа построена по следующему плану: Введение, Обзор литературы, Экспериментальная часть, три главы с Обсуждением результатов, Заключение.

Обстоятельный обзор литературы посвящен методам определения летучих органических соединений (ЛОС). Рассмотрены такие вопросы как экстракционное концентрирование ЛОС с акцентом на различные виды газовой экстракции; характеристика гидрофобных и поверхностно-слойных сорбентов; особенности парофазного анализа; сочетание динамической газовой экстракции с газоадсорбционным концентрированием. Особое внимание в обзоре уделено хроматомембранной газовой экстракции и методам получения стандартных газовых смесей.

Тщательный анализ литературных данных позволил диссертанту сформулировать цель собственного исследования: выявление закономерностей, аналитических и метрологических возможностей процесса хроматомембранной газовой экстракции применительно к определению микроконцентраций летучих органических соединений в водных растворах и генерированию стандартных газовых смесей этих соединений при анализе воздуха.

Для реализации цели диссертанту необходимо было установить возможность осуществления хроматомембранного массообменного процесса в системе жидкость – газ на гранулированных композиционных угольно-фторопластовых сорбентах (УФС) и разработать методические основы хроматомембранного генерирования стандартных газовых смесей летучих органических соединений на композиционных матрицах в режимах полного и частичного извлечения целевых компонентов. Все задачи диссертантом были успешно решены.

Автором диссертационной работы аргументирован выбор ПТФЭ в качестве основного материала для изготовления хроматомембранной матрицы: высокая гидрофобность, обеспечивающая высокие значения отрицательного капиллярного давления, препятствующего заполнению пор такого носителя водной фазой; высокая адгезионная способность, позволяющая наносить на его поверхность многие материалы механическим способом. При решении поставленной задачи диссертант принял во внимание и следующее обстоятельство: в случае газохроматографического анализа термодесорбция аналитов имеет ряд преимуществ по сравнению с десорбцией органическим растворителями, поскольку достигается выигрыш по пределам обнаружения, возможно многократное использование трубок с сорбентами и отсутствует необходимость работы с токсичными растворителями, которые могли бы оказаться источниками

дополнительных примесей. Важно отметить и следующее. Применяемые ранее объемно-пористые сорбенты в значительной степени ограничивали реализацию преимуществ хроматомембранного варианта газовой экстракции по сравнению с аналогами. Убедительно показано, что использование насыпных композиционных матриц позволяет увеличить объем генерируемой смеси по сравнению с блочными композиционными матрицами. Кроме того, установлено, что преимущество поверхностно-слоистых сорбентов (ПСС) начинает проявляться при достаточно больших скоростях газовой фазы (более 50 см/с), когда основной вклад в размывание зон выделяемых компонентов вносит внешнедиффузионная массопередача. Высокое сродство угольно-фторопластовых ПСС к анализатам позволило использовать более простую одноступенчатую схему термодесорбции.

Разработанная автором диссертации схема анализа, основанная на хроматомембранном варианте РАТР и термодесорбции анализатов с угольно-фторопластового поверхностно-слоистого сорбента непосредственно в испаритель газовой хроматографа с капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором, привела к синергетическому эффекту, сократив в несколько раз продолжительность стадии концентрирования по сравнению с традиционными схемами, основанными на барботировании и обеспечив экспрессное определение низших спиртов и кетонов в водных растворах на уровне концентраций в несколько раз меньше их ПДК. Это позволяет следить не только за превышением ПДК, но и проводить мониторинг фоновых концентраций анализатов.

Важным результатом диссертационного исследования явилась выявленная возможность использования режимов равновесного насыщения и полного извлечения целевых компонентов при реализации непрерывной хроматомембранной газовой экстракции для генерирования стандартных газовых смесей (СГС) с заранее заданными концентрациями целевых компонентов летучих органических соединений на уровне *ppm* на фторопластовых и композиционных угольно-фторопластовых бипористых матрицах. В отличие от известных способов генерирования СГС в случае хроматомембранной газовой экстракции, где используются летучие жидкости, появляется возможность получения СГС, насыщенных водяным паром при заданной температуре, что актуально для метрологического обеспечения анализа влажного атмосферного воздуха и воздуха выдыхаемого человеком с целью неинвазивной диагностики. Метрологические возможности этого процесса для генерирования стандартных газовых смесей ранее были исследованы только для режима равновесного насыщения. В качестве рабочей диссертантом выбрана прямоточная схема, обеспечивающая максимальные расходы газ-экстрагента через хроматомембранную ячейку. Проведя серию специальных экспериментов, диссертант приходит к заключению, что при реализации режима равновесного насыщения необходима информация о коэффициенте распределения, а при реализации режима полного извлечения - информация о соотношении расходов фаз.

**Научная новизна.** Впервые показана принципиальная возможность осуществления непрерывного и дискретного вариантов хроматомембранного массообменного процесса в системе жидкость – газ на гранулированных носителях и композиционных угольно-фторопластовых сорбентах. В отличие от используемых ранее блочных композиционных сорбентов для их гранулированных аналогов становится возможным увеличение содержания сорбционно-активных материалов до 40 % от массы носителя.

Выявлены закономерности и найдены условия осуществления процесса хроматомембранной газовой экстракции летучих органических соединений из водных растворов в сочетании с газоадсорбционным концентрированием анализатов. Обоснованы преимущества композиционных поверхностно-слоистых угольно-фторопластовых сорбентов.

Разработаны методические основы генерирования стандартных газовых смесей на основе процесса хроматомембранной газовой экстракции на композиционных угольно- фторопластовых сорбентах в режиме равновесного насыщения и на традиционных фторопластовых матрицах в

режимах полного извлечения и частичного извлечения (насыщения) компонентов из потока газа-экстрагента и доказана принципиальная возможность генерирования стандартных газовых смесей летучих органических соединений с заранее заданным относительным содержанием на уровне *ppm*, исходя из их коэффициентов распределения между водной и газовой фазой.

**Практическая значимость.** Диссертантом разработаны схемы анализа, основанные на хроматомембранной газовой экстракции и газоадсорбционном концентрировании аналитов в сочетании с одноступенчатой (*алифатические спирты и кетоны*) и двухступенчатой (*ароматические и хлорированные углеводороды*) термодесорбцией, обеспечившие сокращение продолжительности стадии концентрирования в 2–3 раза по сравнению со схемами, включающими традиционное барботирование.

Доказана возможность многократного увеличения объема генерируемых стандартных смесей летучих органических веществ посредством 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, хроматомембранный вариант позволяет в 5 – 20 раз увеличить объем генерируемой газовой смеси без перезаполнения хроматомембранной ячейки.

#### **Степень достоверности результатов исследования и апробация работы.**

Высокая степень достоверности полученных результатов достигнута за счет статистической обработки и критического анализа полученных экспериментальных данных, использования современного химико-аналитического оборудования, включая современные лабораторные газовые хроматографы, снабженные системой обработки хроматографической информации. Основные результаты работы представлены в 4 научных статьях, опубликованных в журналах, реферируемых в базах данных РИНЦ и Scopus., и представлены в 6 докладах на Всероссийских и Международных конференциях.

По тексту диссертационной работы возник ряд вопросов.

1. В работе указано: *чем более полярным является аналит, тем ниже должна быть температура газовой экстракции в силу потерь аналита в образующемся конденсате*. А если извлекаемая смесь низкомолекулярных аналитов различается по полярности, какова стратегия выбора температурного режима?
2. Какова воспроизводимость сорбционных характеристик (распределение пор по размерам, удельная поверхность и удельный объем пор) композиционных угольно-фторопластовых сорбентов?
3. Как можно оценить влияние температуры на эффективность хроматомембранной газовой экстракции в сочетании с РАТР?
4. Режим полного извлечения позволяет обходиться без термостатирования, однако требует точного регулирования соотношения потоков водной и газовой фаз. Каким образом это достигается?
5. В Заключении формулировка одного из выводов гласит: «Подтверждено преимущество хроматомембранной газовой экстракции по сравнению с её традиционными аналогами и композиционных поверхностно-слоистых сорбентов по сравнению с традиционными объемно-пористыми сорбентами при реализации указанной выше гибридной схемы анализа». Возникает вопрос: *подтверждено* или *установлено*?
6. Проводились ли анализы реальных образцов с использованием СГС?
7. Встречаются незначительные опечатки: стр. 6; стр. 7; стр. 15; стр. 44; стр. 64; стр. 85; неоправданно частое использование термина «оптимальный» (...найлены *оптимальные*

условия... (Была ли оптимизация?); найден *оптимальный* сорбционно-активный материал (проверялись ли другие материалы или этот - ранее был обозначен как оптимальный?) и др.

Высказанные замечания и вопросы не снизили самого благоприятного впечатления от диссертационной работы. Выполнено серьезное исследование, получены результаты, имеющие несомненную научную новизну и практическую значимость.

Диссертация Петруниной Александры Романовны «Хроматомембранная газовая экстракция в процессах концентрирования летучих органических соединений из водных растворов и генерирования стандартных газовых смесей» на соискание ученой степени кандидата является научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки с использованием современных концепций и экспериментальных методологий и содержит решение важной аналитической задачи: выявление закономерности и условий осуществления процесса хроматомембранной газовой экстракции летучих органических соединений из водных растворов в сочетании с газоадсорбционным концентрированием аналитов. в системе жидкость – газ на гранулированных композиционных угольно-фторопластовых сорбентах и разработка методических основ хроматомембранного генерирования стандартных газовых смесей летучих органических соединений на композиционных матрицах в режимах полного и частичного извлечения целевых компонентов.

Диссертация написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

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.

Председатель диссертационного совета

Доктор химических наук,

профессор,

профессор кафедры органической химии ученое Института химии,

Карцова Людмила Алексеевна

Дата 30. 04. 2021 г.

