

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной

и инновационной работе

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный
университет»

С.А. Мустафина

« 1 » _____ 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

ИВАНОВОЙ ЮЛИИ АНАТОЛЬЕВНЫ

«Хроматографическое и спектрометрическое определение функциональных присадок в
смазочных маслах различных видов и дизельном топливе»

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

1. Общая характеристика работы.

Диссертация выполнена на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет». Диссертация представляет собой цельную и завершённую работу, посвящённую определению функциональных присадок, характеризующих качество смазочных масел различных видов и дизельного топлива. Автором проведён анализ различных видов смазочных материалов, разработаны условия для извлечения и концентрирования характеризующих качество смазочных материалов аналитов из готовых материалов и дизельного топлива. Разработаны методики определения функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе, использующие методы хроматографии и спектроскопии. По объёму и структуре диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям.

2. Актуальность диссертации.

Постоянное совершенствование смазочных материалов, используемых при эксплуатации современного оборудования, приводит к применению всё более сложных по составу химических добавок, улучшающих эксплуатационные характеристики смазочных

материалов. При этом, зачастую аналитический контроль состава смазочных материалов отстаёт от темпов изменения состава данных материалов. Следовательно, существующие аттестованные методы аналитической химии зачастую не позволяют достоверно охарактеризовать состав смазок, используемых промышленностью.

В подавляющем большинстве случаев, при контроле состава дизельных топлив и смазочных масел используются хроматографические и хромато-масс-спектрометрические методы анализа, позволяющие выявлять изменение качественного и количественного состава образцов. Поэтому основной проблемой, приводящей к маскированию истинного компонентного состава, является несоответствие применяемой методики пробоподготовки реальному образцу. Это приводит к необходимости создания новых, более совершенных методик контроля качества современных смазочных материалов, позволяющих не только достоверно определить состав анализируемого объекта, но и контролировать изменение химического состава масел в процессе их эксплуатации. С этой точки зрения, диссертация Ивановой Ю.А. является актуальной.

3. Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключения.

Основной результат, который должен быть получен в большинстве работ по аналитической химии – это новая методика определения какого-либо компонента в объекте аналитического мониторинга. Степень достоверности данного определения может быть легко оценена из того, была ли аттестована методика химического анализа. Автором, совместно с научным руководителем и коллегой, была разработана и аттестована методика измерений массовой концентрации неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе ИК-спектрометрическим методом и Фурье-преобразованием. Это однозначно свидетельствует о достоверности результатов диссертационной работы.

4. Значимость полученных научных результатов для аналитической химии.

Значимость полученных Ивановой Ю.А. результатов обусловлена совокупность предложенных автором методик для анализа реальных объектов. Так, предложена методика определения алкилированного дифениламина в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости методом ИК-спектрометрии. Разработана методика одновременного определения функциональных присадок (ионол, В 15/41, Д-157) в турбинном масле, включающая извлечение аналитов двухстадийной твердофазной экстракцией с последующим анализом экстракта обращено-фазовой ВЭЖХ. Методика была успешно использована для анализа образцов отработанного турбинного масла, предоставленных ООО “Газпром трансгаз Краснодар”. Также, разработана методика определения полимерных функциональных

присадок в дизельном топливе методом гель-проникающей хроматографии, успешно применённая при анализе дизельного топлива производства ООО «Кубанская нефтегазовая компания – Ильский нефтеперерабатывающий завод». Также был разработан ещё ряд методик и подходов к анализу реальных образцов.

5. Научная новизна исследования.

В качестве научной новизны можно выделить усовершенствование методики пробоподготовки при хроматографическом и спектрометрическом определении функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе. Так, автор предлагает вместо традиционной жидкостно-жидкостной экстракции смазочных масел использовать твёрдофазную экстракцию патроном с силикагелем, с последующим элюированием ацетоном и хроматографическим анализом.

6. Теоретическая значимость работы.

Работа в основном направлена на решение практических задач. В качестве теоретической значимости работы можно выделить расширение взглядов на возможности ИК-спектрометрии при анализе неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе.

7. Практическая значимость работы.

Результаты работы могут быть применены при анализе неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе, функциональных присадок в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости, турбинном масле ТП-22С и дизельном топливе, а также при аналитическом контроле загрязнённости силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа. Данные методики уже нашли применение для контроля качества смазочных материалов на предприятиях нефте- и газоперерабатывающей промышленности. Методика измерений ИК-спектрометрическим методом с Фурье-преобразованием “Массовая концентрация неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе”) внесена в Федеральный реестр аттестованных методик (методы) измерений ФР.1.31.2019.34590.

8. Объём и структура диссертации.

Диссертация включает в себя введение, три главы, выводы, список литературы из 177 наименований и приложение. Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста и содержит 51 рисунок и 9 таблиц.

Глава 1 содержит литературный обзор. Рассмотрены типы применяемых в настоящее

время в промышленности смазочных материалов и дизельных топлив. Проведён критический анализ существующих методик аналитического контроля компонентного состава смазочных масел и дизельных топлив, с разбором основных сложностей достоверного определения применяемых производителями присадок. Так, одной из основных проблем является сложная, многокомпонентная, вязкая матрица, пробоподготовка которой затруднительна. На основании литературного обзора сделан вывод о необходимости совершенствования аналитических подходов к определению состава смазочных масел и дизельных топлив. Это обусловило постановку целей и задач исследования.

Глава 2 описывает выполненный диссертантом эксперимент. Подробным образом описаны объекты аналитического контроля и их происхождение, а также используемые в работе методические подходы и аналитическое оборудование.

Глава 3 посвящена результатам и обсуждению. Описаны методики скрининга объектов аналитического мониторинга с помощью тонкослойной хроматографии. Показана применимость ТСХ для разделения компонентов дизельного топлива, турбинном масле, а также неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости. Получены ИК-спектры коммерчески используемых присадок. Предложено вместо классической жидкостно-жидкостной экстракции использовать твёрдофазную экстракцию силикагелем. Разработаны схемы для данного вида экстракции, позволяющие добиться более полного извлечения подлежащих контролю аналитов. Описаны подходы к дальнейшему хроматографическому разделению компонентов. Приведены решения для спектрофотометрического определения алкилированного дифениламина в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости, а также анализ ИК-спектров последней. Отдельное внимание уделено анализу реальных объектов.

Диссертация завершается выводами, которые в полной мере соответствуют поставленной цели и задачам работы.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов кандидатских диссертаций (Аналитика и контроль, Журнал аналитической химии, Сорбционные и хроматографические процессы). Имеется 1 патент на изобретение, а также 1 заявка на патент.

9. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Полученные Ивановой Ю.А. практические результаты могут быть использованы высшими учебными заведениями, научными институтами и промышленными предприятиями, работающими в области нефтедобычи и нефтепереработки. Результаты диссертационного исследования рекомендованы к применению в ООО «Газпром трансгаз Краснодар», Ильский нефтеперерабатывающий завод (ООО «Кубанская нефтегазовая

компания)), ПАО «ЛУКОЙЛ», АО «БЮРО ВЕРИТАС РУСЬ», АО «СвНИИНП», ОАО «Томскгазпром», ПАО «Роснефть», ООО «Газпром добыча шельф Южно-Сахалинск», ООО «Диалл Альянс», ООО «СН-Газдобыча», ООО «Газодобывающая компания «Ленск-Газ», ЗАО «Печорнефтегазпром», АО «Сахалинская нефтяная компания», ОАО «Тевризнефтегаз» и ООО «Геотехнология».

10. Замечания по диссертации.

1. Непонятно, чем вызван выбор сорбента для твёрдофазной экстракции. Силикагель обладает такой отрицательной характеристикой, как конкурентная адсорбция воды. Экстракция гидрофильным (ещё и гидроксिलированным) адсорбентом из гидрофобной матрицы будет как минимум затруднена смачиваемостью силикагеля маслом. При этом, воспроизводимость адсорбции будет низкой по причине того, что придётся контролировать адсорбцию силикагелем воды из воздуха, что затруднительно. Отсутствие контроля количества адсорбированной воды делает степень извлечения на патронах с силикагелем плохо воспроизводимой. В работе отсутствуют данные по воспроизводимости степени извлечения аналитов патронами с силикагелем.

2. Рисунок 14 на стр. 70. Непонятно, почему автор считает, что присадка Д – 157 не видна на хроматограмме при пробоподготовке жидкостно-жидкостной экстракцией (ЖЖЭ). Пик после пика ионола прослеживается. Да, по времени он немного «сдвинут» вправо, однако и пик II ионола на этой хроматограмме находится правее, чем на хроматограмме, полученной при пробоподготовке жидкостно-твёрдофазной экстракцией (ТФЭ). Поэтому утверждение автора, что при пробоподготовке методом ЖЖЭ пика Д – 157 нет необоснованно. Как минимум, необходимо идентифицировать пик, выходящий после пика ионола, и очень похожий на пик на хроматограмме ниже (при пробоподготовке методом ТФЭ). Это сделано не было.

3. Не совсем понятно, почему автор использует в качестве элюента для извлечения сконцентрированных компонентов присадок ацетон. При использовании воды в качестве элюента (или смесь вода:ацетонитрил, вода:метанол) за счёт большей полярности степень извлечения должна была быть выше.

4. Общее замечание по всей работе – следовало методами хромато-масс-спектрологии идентифицировать анализируемые присадки. Допустим, рисунок 28, компоненты 1 и 2 представляются как компоненты антиокислительной присадки (алкилированные дифениламины), но почему автор решил, что именно эти пики соответствуют данным двум компонентам, не сообщается. Оставшиеся 5 пиков на хроматограмме не идентифицированы. Причём по площадям пиков заметно, что два последних – это отнюдь не минорные компоненты.

5. Рисунок 38 стр. 97. ВЭТТ расшифровывается как «высота, эквивалентная теоретической тарелке». Количество точек для определения оптимальной скорости подвижной фазы недостаточно. Так, левая ветка имеет всего одну точку, на правой ветке 3 три, однако линия показывает непонятный максимум между скоростями 1.2 и 1.4 мл/мин.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Диссертация Ивановой Юлии Анатольевны «Хроматографическое и спектрометрическое определение функциональных присадок в смазочных маслах различных видов и дизельном топливе» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой разработаны новые методики для определения компонентов присадок в дизельном топливе и смазочных маслах. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ № 426 от 20 марта 2021 г., а её автор, Иванова Юлия Анатольевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утверждён на заседании кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» 30 ноября 2021 г. (протокол № 5 от 30 ноября 2021 г.); присутствовали 6 человек категории научно-педагогический персонал).

Майстренко Валерий Николаевич,
доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия, 02.00.04 – Физическая химия),
профессор (02.00.02 – Аналитическая химия), заведующий кафедрой аналитической химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Башкирский государственный университет»

E-mail: v_maystrenko@mail.ru;

тел.: +79177855199

Я, Майстренко Валерий Николаевич,

согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой
диссертационного совета 24.2.320.05, и их дальнейшую обработку.

«30» ноября 2021 г.

Гуськов Владимир Юрьевич,

кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент (02.00.02 – Аналитическая химия), доцент кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Башкирский государственный университет

E-mail: guscov@mail.ru;

тел.: +79177855199

Я, Гуськов Владимир Юрьевич,

согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.320.05, и их дальнейшую обработку.

«30» ноября 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет. Адрес: 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

Тел.: +7 (347) 272-63-70

E-mail: rector@bsunet.ru

Сайт: <https://bashedu.ru>

30 ноября 2021 года

Гуськов В.Ю.
Подпись Гуськов В.Ю.
Завещаю: С.Р. Баимова Секретарь Ученого совета
Башкирского государственного университета
«30» ноября 2021 г.

