

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Сарапуловой Вероники Владимировны**

“Влияние органических амфолитов на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран в модельных растворах вина”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Диссертационная работа Сарапуловой Вероники Владимировны является научным исследованием, направленным на развитие представлений об электрохимических, транспортных и структурных характеристиках гомогенных и гетерогенных анионообменных мембран в растворах, содержащих органические амфолиты, а также после контакта с ними. Решение такой задачи представляет большой интерес для современной мембранной электрохимии, поэтому тема диссертационной работы представляется **актуальной**.

**Научная новизна** результатов, представленных в диссертации, не вызывает сомнений. Необходимо отметить следующие впервые полученные и/или интерпретированные результаты:

1) Предложен способ оценки изменения показателя кислотности среды в поровом растворе гомогенных анионообменных мембран, основанный на использовании смеси антоцианов – органических амфолитов, меняющих окраску в зависимости от рН, в качестве кислотно-основных индикаторов. Расчетным и прямым экспериментальным путем впервые доказано увеличение рН в фазе анионообменной мембраны, приводящее к изменению заряда частиц амфолитов, находящихся во внутреннем растворе, а, следовательно, к изменению их сорбционных и электротранспортных характеристик. Показано, что эффект образования многозарядных анионов амфолита в мембране, оказывается причиной наблюдаемого явления увеличения ее удельной электропроводности с уменьшением концентрации внешнего раствора.

2) Проведена оценка длительного влияния органических амфолитов – компонентов вина на структурные характеристики анионообменных мембран. Показано, что чем больше число гидратации амфолита, контактировавшего с мембраной, тем больше становится интегральная площадь внутренней удельной поверхности пор и больше суммарное влагосодержание мембраны. Получена нетривиальная зависимость толщины гомогенных мембран от времени пребывания в вине.

3) Предложен стадийный механизм и схема отравления анионообменных мембран органическими амфолитами различных размеров с разными функциональными группами, приводящего к ухудшению транспортных характеристик, которые могут восстанавливаться с использованием регенерирующего раствора хлорида натрия, причем эффект регенерации усиливается под действием электрического поля.

4) Установлено, что контакт с растворами органических амфолитов приводит к характерным изменениям свойств поверхности мембраны,

изменению ее влияния на реакцию диссоциации воды на межфазной границе. Отмечено, что при отсутствии биообрастания (контакт с вином до 10 часов) сорбция амфолитов снижает скорость диссоциации воды на межфазной границе и приводит к росту электроконвекции в запредельных условиях электродиализа, в то время как при более длительном воздействии амфолита с участием микроорганизмов на поверхности образуются фосфорнокислые группы, катализирующие реакцию диссоциации воды.

**Достоверность результатов исследования и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций** подтверждается тем, что автором выполнена экспериментальная работа с использованием целого спектра электрохимических, микроскопических, спектральных и других методов анализа, а также методов математической статистики, проведен глубокий анализ полученных экспериментальных данных и их сопоставление с данными литературы.

Значимость результатов диссертационной работы и сделанных выводов определяется важным вкладом, который они вносят в развитие фундаментальной науки, в частности, электрохимии мембранных процессов. Выявлены новые особенности электрохимического поведения анионообменных мембран в растворах различных органических амфолитов, получен, проанализирован и систематизирован комплекс транспортных, проводящих и структурных характеристик мембран, а также их изменения при контакте с полифенольными соединениями и солями винной кислоты.

**Практическая значимость** диссертации определяется тем, что электродиализ является современным и перспективным методом в виноделии, а результаты работы закладывают научную основу для совершенствования процессов функционирования мембран и электромембранных систем в процессах стабилизации вин. Автор глубоко и широко исследует проблему отравления анионообменных мембран в вине и модельных растворах вина, а эта проблема чрезвычайно важна для успешной работы электродиализа в многокомпонентных винных средах. Разработан способ фиксации отравления мембран компонентами вина, основанный на анализе спектров электрохимического импеданса. Показано, что отравление может быть снижено регенерацией солевым раствором, причем полнота регенерации увеличивается под действием электрического поля.

Предложенная автором методика индикации pH в фазе мембраны с использованием смеси антоцианов – важный вклад работы в практику электромембранных процессов, который может быть использован в различных системах.

Основные результаты диссертации отражены в 14 публикациях автора в различных изданиях и доложены на представительных конференциях разного уровня.

Выполнение работы поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты №№ 12-08-93106 НЦНИЛ\_а, 13-08-96508 р\_юг\_а, 15-58-160019НЦНИ\_а) и 7-й рамочной программой Евросоюза «CoTraPhen» PIRSES-GA\_2010\_269135.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка

цитируемой литературы. Она содержит 192 страницы машинописного текста, 76 рисунков, 21 таблицу, список литературы из 244 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы проведенного исследования, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературы и посвящена изложению основных сведений об использовании и перспективах мембранных технологий в виноделии. Рассмотрен также компонентный состав различных вин, при этом особое внимание уделено анализу свойств тех составляющих, которые проявляют амфотерные свойства.

Одна из частей обзора посвящена явлению отравления мембран в различных мембранных процессах, характеристике основных типов отравления, оценке причин и следствий данного явления.

Следует особо отметить глубокую проработку англоязычных публикаций из высокорейтинговых журналов, большая часть которых издана в последние годы и отражает современное состояние соответствующей области науки.

На основе анализа данных литературы показана актуальность и сформулирована цель диссертационной работы.

**Во второй главе** охарактеризованы основные объекты и методы исследования. В качестве основных объектов исследования были выбраны гомогенные мембраны АХ, АМХ, АМХ-Sb, гетерогенные мембраны МА-40, МА-41 и МА-41П, а также гранульные анионообменные смолы АВ-17-8, АВ-17-2П и ЭДЭ-10П, на основе которых изготовлены гетерогенные мембраны. Для выполнения поставленных в работе задач автором диссертации использованы современные электрохимические методы исследования, в частности, вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия. Кроме того, применялся дифференциальный метод измерения электропроводности с применением «ячейки-пинцета», метод потенциометрического титрования; для изучения свойств поверхности мембран использованы методы атомно-силовой и оптической микроскопии, для структурно-группового анализа анионообменных материалов – метод ИК-Фурье-спектроскопии (режим НПВО). Автором грамотно изложены используемые методики определения основных физико-химических характеристик мембран, анализа растворов с необходимыми ссылками. Тщательность отбора и выполнения экспериментальных методик, взаимное согласование результатов, полученных различными методами, а также сравнение полученных данных с данными других авторов, приводимое в последующих главах, убеждают в **достоверности результатов**, полученных в работе.

**Третья глава** диссертации связана со сравнительным изучением электропроводящих свойств ряда анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и амфолитов - кислых солей винной и фосфорной кислот. Установлено, что зависимость удельной электропроводности мембран от концентрации раствора, содержащего амфолит, нетривиальна. Удельная электропроводность увеличивается с разбавлением внешнего раствора. Вскрыты причины наблюдаемого эффекта с использованием расчетного

подхода и красивого аналитического решения с экспериментальной оценкой рН внутреннего раствора мембраны с использованием смеси антоцианов в качестве кислотно-основного индикатора и оптической микроскопии для визуализации. Показано, что доннановское исключение из фазы мембраны протонов, являющихся коионами для анионообменной мембраны, приводит к росту рН ее порового раствора и изменению величины или знака заряда амфолита по сравнению с внешним раствором. В третьей главе также приводятся результаты исследования пористой структуры мембран в растворах амфолитов. Методом контактной эталонной порометрии установлено, что длительный контакт с растворами кислых солей винной и фосфорной кислот приводит к росту интегральной площади внутренней удельной поверхности пор мембран, который объясняется высокой степенью гидратации ионов данных амфолитов, попадающих в поры и расширяющих их за счет растяжения эластичной матрицы. Данные подтверждаются ростом суммарного влагосодержания и толщины анионообменных мембран при долговременном контакте с гидротартратом калия или дигидрофосфатом натрия.

**В четвертой главе** изучены кинетические кривые электропроводности и толщины анионообменных мембран при контакте с вином и модельными растворами вина, которые приготовлены на основе одного стандартного раствора вина с добавками отдельных компонентов. Показано, что вино приводит к значительному снижению электропроводности и росту поверхностного сопротивления исследуемых мембран, причем, наиболее сильно снижается проводимость гомогенных образцов. Увеличивается также толщина образцов и их другие линейные размеры.

Использование различных модельных растворов позволило автору выделить влияние отдельных компонентов на транспортные характеристики мембран и их структуру. Показано, что диффузионная проницаемость мембран увеличивается при контакте с раствором гидротартрата и стандартным модельным раствором вина, который кроме гидротартрата содержит одноосновные карбоновые кислоты. Стандартный модельный раствор вина с добавками антоцианов, полисахаридов и танинов вызывает снижение коэффициента диффузионной проницаемости.

Предложен трехстадийный механизм отравления анионообменных мембран в вине и его модельных растворах, представлены схемы возможных взаимодействий в системе с участием органических амфолитов, приводящих к образованию сложных коллоидных структур в фазе мембран, к частичной потере их емкости и снижению электропроводности. В работе проверена возможность регенерации мембран, контактировавших с вином, с использованием солевого раствора. Показано, что транспортные характеристики восстанавливаются и отравление может быть значительно снижено.

**Пятая глава** посвящена оценке изменений свойств поверхности анионообменных мембран при контакте с амфолитами, содержащимися в вине, при использовании комбинации методов цветовой индикации и оптической микроскопии, АСМ, измерения контактного угла смачивания, а также установлению влияния этих изменений на электрохимические

характеристики мембран. Важным результатом является доказательство трансформации адсорбированных органических амфолитов вина на поверхности мембран с течением времени, различие характера отравления при различном времени контакта. Методом ИК-спектроскопии в режиме НПВО проведен структурно-групповой анализ поверхности мембран, контактировавших с вином, обнаружены максимумы поглощения, подтверждающие наличие отравляющих мембрану полифенольных соединений, полисахаридов и ряда органических кислот. Метод позволил также экспериментально доказать биообрастание анионообменной мембраны при более длительном контакте с вином (представлены данные для 72 ч. контакта) по появлению полос поглощения фосфорнокислотных групп.

Установлено, что отравление мембраны вином приводит к усложнению формы спектра электрохимического импеданса в высокочастотной области, к изменению вольт-амперных характеристик мембран. Динамика изменения электрохимических свойств мембран позволяет контролировать развитие отравления мембраны в среде вина, содержащего различные органические амфолиты.

Диссертация завершается **выводами**, соответствующими полученным в работе результатам.

При анализе диссертационной работы В.В. Сарапуловой возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Предположение автора об увеличении доли сильно связанной воды в мембране, контактировавшей с растворами амфолитов (в частности, гидротартрата калия и дигидрофосфата натрия) не подтверждено экспериментально. Можно оценить долю воды разной степени связанности в мембране, получив, например, кинетическую кривую дегидратации образцов с использованием метода термогравиметрии. Это позволило бы подтвердить гипотезу об увеличении доли сильно связанной воды в фазе мембраны, приводящей к увеличению осмотического давления и растяжению полимерной матрицы.

2. В диссертационной работе в названии Главы 5, а также в тексте диссертации и автореферата используется термин «эволюция» для описания изменений транспортных свойств и характеристик поверхности мембран в вине или модельных растворах вина. Данный термин не представляется удачным, так как эволюция предполагает не только изменение во времени, но и совершенствование объекта в количественном и качественном отношении.

3. В экспериментальной части работы следовало бы привести характеристики воспроизводимости методик электрохимической импедансной спектроскопии, вольтамперометрического и кондуктометрического анализа, используемых автором для решения ряда задач работы, а также характеристики воспроизводимости и чувствительности методики количественного определения антоцианов.

4. В ряде случаев автор использует обозначения и размерности, которые не рекомендуются правилами IUPAC. В частности, вместо молярной концентрации эквивалентов указывается

эквивалентная концентрация (с.5 и др.), ее размерность приводится в г-экв/дм<sup>3</sup> вместо требуемых моль/дм<sup>3</sup> с указанием фактора эквивалентности (с.95 и др.), вместо константы произведения растворимости  $K_s$  приводится произведение растворимости ПР (с.7, 31 и др.), вместо размерности ммоль/см<sup>3</sup> используется мМ/см<sup>3</sup> (с.123 и др.)

5. Определяя амфолиты, автор ссылается на протонно-электронную теорию Бренстеда-Льюиса (с.26 и др.), однако, такой теории нет. Есть протолитическая теория Бренстеда-Лоури и электронная теория Льюиса, которая отвергает «культ протона».

6. В работе есть неудачные выражения, а именно: «...протоны – продукты реакции протонирования-депротонирования...» с.86, 102 и др.; «...заряженный раствор подвижных противоионов...» с.68; «моновалентная и бивалентная формы винной кислоты с преобладанием однозарядной...» с.73; «летучая кислотность» с.19; «...стабильные комплексы с фенолами за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с образованием водородных связей...» с.30; а также некоторые опечатки: неверно написаны группы анионообменника ЭДЭ-10П на с.46;

Однако эти отдельные замечания и рекомендации не снижают высокой оценки данной работы. Материалы работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания спецкурсов «Физико-химические основы мембранных процессов» и «Мембранные и сорбционные процессы как основа экологически чистых технологий» кафедры аналитической химии в Воронежском государственном университете по направлению 04.04.01 – «Химия» (программы магистратуры «Аналитическая химия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экоаналитическая химия»); они востребованы при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Мембранные технологии в решении экологических проблем», направление подготовки 04.04.01, магистерская программа «Электрохимия» в Кубанском государственном университете.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают ее основное содержание. Результаты опубликованы в четырех статьях в научных рецензируемых журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, и в десяти материалах и тезисах докладов научных конференций. Одна из статей опубликована в журнале «J. Membr. Sci.» издательства «Elsevier», который представляется наиболее уважаемым изданием в области мембранных процессов и мембранных технологий.

Диссертация является **завершенной научно-квалификационной работой**, в которой полностью решены все поставленные задачи в соответствии с заявленной целью работы. Она аккуратно и правильно оформлена, написана хорошим литературным языком.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в пунктах: 1 – Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- и ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда. 2 – Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического

слоя. Динамика процессов на межфазных границах. Электродкатализ. 8 – Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и других устройств и реакторов. 10 – Микро- и наноэлектрохимия, электрохимическая нанотехнология. Электросинтез функционального назначения.

По актуальности, новизне полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости диссертационная работа Сарапуловой Вероники Владимировны «Влияние органических амфолитов на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран в модельных растворах вина» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, указанным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (ред. Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. №335), а ее автор Сарапулова Вероника Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,  
доцент кафедры аналитической химии  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Воронежский Государственный Университет»,  
кандидат химических наук, доцент  
Елисеева Татьяна Викторовна  
Почтовый адрес:  
394006, Воронеж, Университетская пл., 1  
Воронежский государственный университет,  
Химический факультет  
Тел: +7(473)2208932  
e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)

Елисеева Т.В.



«27» февраля 2017г.

