

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Лошина Алексея Алексеевича

«Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов»

Повышение эффективности и селективности разделений в различных хроматографических процессах является актуальной задачей современной аналитической химии. Одним из способов повышения эффективности в ионной хроматографии является использование сорбентов с модифицированной полиэлектролитными полимерами поверхностью, что позволяет избежать в процессе разделения уширения пиков, возникающего в результате диффузии ионов внутрь частицы сорбента. Наличие тонкого анионообменного слоя на поверхности силикагеля, выступающего в роли носителя, позволяет также ускорить хроматографический процесс, повысить чувствительность и экспрессность разделения. Однако, при всех достоинствах пелликулярных сорбентов, они также характеризуются низкой эксплуатационной стабильностью, что связано, в частности, с закреплением слоя полимера на поверхности сорбента за счет электростатических взаимодействий между положительно заряженными четвертичными атомами азота в составе кватернизованного полимера и отрицательно заряженными группами на поверхности матрицы. Таким образом, выполненная Лошиным А.А. работа по поиску новых подходов к закреплению слоя полиэлектролитного полимера на поверхности силикагелевой матрицы с последующей оценкой полученных сорбентов с точки зрения эффективности, селективности разделения и стабильности анионообменного слоя является **актуальной**.

Научная новизна диссертации состоит в том, что автором предложены методы получения полиэлектролитных анионообменников на основе немодифицированного силикагеля и аминопропилсиликагеля в роли матрицы, предложено использование полиэтиленимина и некватернизованного поливинилпиридина для синтеза поверхностно-модифицированных анионообменников на основе силикагеля, предложены различные варианты закрепления данных полиаминов на поверхности матрицы для получения анионообменников для ионной хроматографии. Автором изучены хроматографические свойства синтезированных анионообменников в одноколоночном варианте и продемонстрирована возможность их использования для ионохроматографического

разделения органических и неорганических анионов. Показано почти двукратное преимущество в эффективности полученных инкапсулированных анионообменников над сорбентами с объемно-пористой структурой.

Практическая значимость диссертации определяется тем, что автор разработал метод получения полиэлектролитных анионообменников, предполагающий синтез доступных сорбентов с поверхностно-привитыми ковалентно закрепленными слоями полиэтиленimina и поливинилпиридина, обеспечивающими повышенную стабильность колонок в процессе эксплуатации, а также позволяющими проводить разделение до 10 анионов (как органических, так и неорганических) с эффективностью до 80 тыс. ТТ/м при работе в одноклоночном варианте ИХ в изократическом режиме. Автором также показана возможность практического применения разработанных сорбентов для анализа ряда реальных объектов различной природы.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 5 глав обсуждения результатов, выводов и списка литературы из 129 наименований. Материал диссертации изложен на 199 страницах машинописного текста, содержит 97 рисунков и 43 таблицы.

Обзор литературы в целом отражает тематику диссертационной работы. Первый раздел посвящен различным ионообменникам для ионной хроматографии анионов. Во втором разделе описаны особенности упаковки сорбентов в колонку, выделены основные факторы, которые следует учитывать для получения качественного равномерного заполнения при использовании суспензионного метода. В третьем разделе обзора литературы рассмотрены вопросы стабильности поверхностно-модифицированных сорбентов, выделены основные описанные в литературе причины снижения времен удерживания анионов, такие как изменение конформации полимера, формирующего поликатионный слой, вымывание адсорбированного на поверхности носителя слоя модификатора, приведены указания на возможное влияние рН подвижной фазы на стабильность времен удерживания анионов и селективность и эффективность сорбента. Четвертый раздел посвящен аминополимерам, которые могут быть использованы для модификации поверхности силикагеля. Обзор литературы заканчивается выводами по рассмотренному материалу, автор обращает внимание на актуальность проблемы повышения стабильности свойств хроматографических колонок на основе полиэлектролитных анионообменников.

Глава 2 диссертации содержит краткое описание использованной аппаратуры, реактивов и материалов, описание процедуры приготовления сорбентов и заполнения колонок, процесса приготовления подвижных фаз и модельных смесей анионов. Все

хроматографические эксперименты и иные измерения выполнены на высоком профессиональном уровне с использованием современного оборудования, полученные автором результаты не вызывают сомнений.

Главы 3-7 диссертации содержат описание полученных автором результатов и их обсуждение. В третьей главе рассмотрены особенности синтеза полиэлектролитных сорбентов на основе немодифицированного силикагеля (Silasorb 600, Kromasil) и подобраны оптимальные условия разделения (подвижная фаза, концентрация) для 12 органических и неорганических анионов. Автором показано, что использование полиэтиленimina в качестве полимера-модификатора способствует получению более эффективных поверхностно-модифицированных анионообменников по сравнению с поливинилпиридином. Для повышения стабильности полиэлектролитного анионообменника на основе несulfированного силикагеля модифицированного ПЭВП автором было изучено влияние различных факторов и протестировано на стабильность более 70 колонок. Согласно данным автора, перспективными способами повышения стабильности поверхностно-модифицированных анионообменников являются использование в качестве кватернизирующего агента ПВП 1,4-БДДГЭ, образование ковалентной связи полимер-матрица (через спейсер), который также позволяет зафиксировать конформацию полимера на поверхности, или дополнительная сшивка адсорбционно закрепленного слоя полимера на поверхности силикагелевой матрицы бифункциональными агентами (например, 1,4-БДДГЭ). Исследованию этих вопросов посвящены четвертая и пятая главы диссертационной работы. Шестая глава диссертации посвящена исследованию механизма разделения анионов с использованием приготовленных колонок. Автором показано, что на всех синтезированных поверхностно-модифицированных анионообменниках преобладает ионообменный механизм. Последняя глава посвящена анализу нескольких реальных объектов с использованием приготовленных автором колонок. Диссертантом показана возможность успешного разделения и определения ряда органических и неорганических анионов в составе различных пищевых и непищевых продуктов.

Автором выполнена большая экспериментальная работа, проведен анализ полученных результатов на высоком научном уровне, решены важные задачи по разработке методов синтеза высокоэффективных анионообменных хроматографических материалов повышенной стабильности. Однако, как и любая большая научная работа, диссертационная работа Лошина А.А. содержит некоторое количество неточностей и спорных моментов. К непринципиальным недостаткам работы можно отнести следующие:

В работе имеется некоторое количество невыверенных опечаток и неудачных выражений (например, текст на стр. 29, 30, 32, 59, рис. 16а на стр. 34)

Приведенные на стр. 101 - 102 рисунки 48 и 49 и соответствующее им обсуждение в тексте работы требуют дополнительного внимания автора. Автором сделано смелое предположение об изменении конформации полимера-модификатора как о причине падения времен удерживания после перерывов в работе хроматографической системы. Не отказывая в возможности такого объяснения, хотелось бы обратить внимание на необходимость дополнительных исследований для подтверждения этого предположения.

Многие пики на хроматограммах, приведенных в работе, имеют растянутую фронтную часть. Это свидетельствует о работе в области нелинейной изотермы, а также может быть результатом нескольких возможных проблем – например, перегрузки колонки или наличия взаимодействия анионов с матрицей сорбента (слишком тонкий слой полимера-модификатора). Учтены ли автором возможные источники искажения хроматографических пиков?

Показатели стабильности сорбента в разных главах приводятся в разном виде – так, если в Главе 3 это зависимость времени удерживания аниона от объема пропущенного элюента, то в Главе 4 и Главе 5 к этой величине добавляется зависимость от времени эксплуатации колонки, которая в общем случае не является показательной характеристикой, поскольку за один и тот же промежуток времени через колонку может быть пропущено различное количество элюента.

Величины пределов обнаружения, приведенные в работе, рассчитаны по уравнению $C_{\min} = \frac{3h}{H}C$, где h – «уровень шума», H/C – коэффициент чувствительности (табл. 9, стр. 89). Это выражение вызывает вопросы, поскольку для оценки предела обнаружения необходимо использовать не высоту фонового сигнала h , а стандартное отклонение фонового сигнала (см., например, Статистика в аналитической химии, К. Дерффель, М., Мир, 1994, стр.105), которое и называют часто «уровнем шума». Кроме того, необходимо учитывать и количество параллельных определений. Использованное автором выражение в общем случае будет давать завышенные значения предела обнаружения (при условии достаточно большого количества параллельных измерений).

Значения пределов обнаружения в табл. 41 и 42 приведены в мг/л, а в таблице 43 в мг/кг.

Все приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы. Диссертационная работа Лошина А.А. представляет собой объемное научное исследование, обладающее практической ценностью и выполненное на высоком научном

уровне. Результаты работы, выносимые на защиту, вполне обоснованы, опубликованы в открытой печати в журналах, рекомендованных ВАК, и прошли апробацию на нескольких конференциях и симпозиумах, в том числе международных. Выводы, сделанные в диссертации, основаны на экспериментально полученных результатах и не вызывают сомнений. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Лошина Алексея Алексеевича «Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов» представляет собой самостоятельно, законченное и актуальное научное исследование. По объему выполненных исследований, актуальности, новизне, научной и практической ценности, уровню обсуждения полученных результатов, надежности и достоверности основных выводов диссертационная работа Лошина Алексея Алексеевича соответствует требованиям пункта 9 Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, а ее автор А.А. Лошин заслуживает присуждения ему искомой степени по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник
лаборатории хроматографии

Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

к.х.н.

Канатьева

Анастасия Юрьевна

25.03.2016

Подпись А.Ю. Канатьевой заверяю:

Ученый секретарь Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

к.х.н.



И.С. Калашникова

Канатьева Анастасия Юрьевна

Старший научный сотрудник лаборатории хроматографии

ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119 991 г. Москва, ГПС-1, Ленинский пр., 29

8(495) 647 59 27 доб. 113

kanatieva@ips.ac.ru

В диссертационный совет Д501.001.88
при Федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»
от Канатьевой Анастасия Юрьевны

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Лошина Алексея Алексеевича на тему «Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Канатьева Анастасия Юрьевна, гражданка РФ
2. Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории хроматографии
3. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
4. Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинский пр., д. 29
8(495) 647 59 27 доб. 113
kanatieva@ips.ac.ru
www.ips.ac.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

Kurganov A. A., Svec F., **Kanateva A. Yu.**, Flow induced conformational transitions of macromolecules and their effect on chromatographic separations. *Polymer*, V. 60, PP. A1-A18, 2015 (DOI: [10.1016/j.polymer.2015.01.010](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.010))

Alexander Kurganov, **Anastasiia Kanateva**, Elena Yakubenko. Application of kinetic plots in gas and liquid chromatography for optimization of separation conditions. *J. Sep. Sci.*, 2015, V. 39, PP. 162 – 176

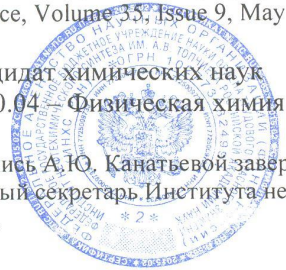
A. A. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, **А. Ю. Канатьева**, А. А. Курганов. Влияние природы порообразователя на кинетическую и потенциальную эффективность монолитных сорбентов на основе дивинилбензола в газовой хроматографии. *ЖФХ*, 2015, том 89, № 2, с. 324–331 [*Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, Vol. 89, No. 2, pp. 317–323]

А.Ю. Канатьева, А.А. Курганов, Е.Е. Якубенко. Применение двумерной газовой хроматографии- масс-спектрометрии для определения примесей биодизеля в углеводородных топливах. // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 1-6 [*Petroleum Chemistry*. 2014. Vol. 54. № 6. P. 459-465]

Alexander A. Korolev, Elena N. Viktorova, Vladimir A. Orekhov, **Anastasiya Yu. Kanatyeva** and Alexander A. Kurganov. Separation of polystyrenes by means of open tubular capillary chromatography. // *Journal of Separation Science*, Volume 35, Issue 9, May 2012, Pages: 1118–1122. DOI: [10.1002/jssc.201101076](https://doi.org/10.1002/jssc.201101076)

Кандидат химических наук
02.00.04 – Физическая химия

Подпись А.Ю. Канатьевой заверяю:
Ученый секретарь Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
к.х.н.



А.Ю. Канатьева

И.С. Калашникова

Канатьева Анастасия Юрьевна
Старший научный сотрудник лаборатории хроматографии
ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119 991 г. Москва, ГПС-1, Ленинский пр., 29, 8(495) 647 59 27 доб. 113, kanatieva@ips.ac.ru