

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Ольги Игоревны Щукиной "НОВЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ С КОВАЛЕНТНО ПРИВИТЫМ РАЗВЕТВЛЕННЫМ ГИДРОФИЛЬНЫМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация О.И. Щукиной посвящена синтезу и изучению хроматографических свойств анионообменных сорбентов для ионной хроматографии. Сорбенты такого рода представлены на рынке зарубежными фирмами-производителями и не доступны для отечественных компаний. К сожалению, в нашей стране ионообменники для ионной хроматографии не производятся. Наши потребители вынуждены ежегодно закупать зарубежные ионообменники на десятки миллионов рублей. Поэтому работа диссертанта, несомненно, является актуальной и важной для развития ионной хроматографии в нашей стране.

Анионообменник для ионной хроматографии должен иметь небольшую ионообменную емкость в диапазоне 0,04-0,10 ммоль/г, чтобы обеспечить возможность использования элюентов, совместимых с современными системами подавления. С одной стороны, это ограничение расширяет круг возможных типов реакций, используемых для модифицирования, с другой стороны, малая обменная емкость резко ухудшает набухание сорбента в водной среде и кинетику обменных реакций, что отрицательно сказывается на хроматографической эффективности сорбента. Для быстрого обмена функциональные группы должны располагаться на самой поверхности пор полимера, а не по всему объему полимерной фазы. Использованный диссертантом исходный полистирол со степенью сшивки 50 %, удельной поверхностью 200 м²/г и средним размером пор порядка 6 нм представляется в этом случае почти идеальной исходной матрицей, поскольку на поверхности пор этого материала можно разместить требуемое количество анионообменных групп. Следует отметить, что исходный полистирольный сорбент устойчив во всем диапазоне pH 1-14, в отличие от некоторых кремнеземных сорбентов. А это исключительно важно для стабильности во времени колонки. Этот исходный материал в значительной мере предопределил успех синтетических усилий О.И. Щукиной.

Диссертация состоит из 7 глав, изложена на 135 страницах, содержит 79 рисунков и 35 таблиц, процитировано 132 публикаций.

Первая глава - это подробный и хорошо систематизированный обзор литературы по способам создания и закрепления функционального ионообменного слоя на поверхности

различных матриц с учетом специфики сорбентов для ионной хроматографии, а также рассмотрено влияние структуры функционального слоя на хроматографические свойства сорбентов. Из обзора логично вытекает целесообразность испытания основных схем синтеза, которые и явились предметом кропотливой систематической работы аспиранта. Все схемы предполагают получение исходного аминосополимера, содержащего вторичные или третичные аминогруппы на поверхности, к которым в дальнейшем ковалентно прививали спейсеры и функциональные группы различной структуры и гидрофильности.

В работе использована современная хроматографическая аппаратура как отечественных (АКВИЛОН), так и зарубежных производителей (из Швейцарии и США). Диссертант синтезировал около 20 образцов сорбентов, в которых варьировалась структура спейсера и концевой четвертичной аминогруппы. Каждый сорбент испытывался в реальных ионохроматографических экспериментах и охарактеризовывался по своей селективности разделения неорганических анионов и хроматографической эффективности. Эта обширная систематическая работа в конечном итоге привела к выявлению оптимальной стратегии синтеза и практическому получению сорбентов с удовлетворительными свойствами, не уступающими зарубежным коммерческим аналогам. Этот результат убедительно свидетельствует о несомненной практической значимости работы.

В работе были синтезированы и испытаны анионообменники с функциональным слоем различной структуры и гидрофильности.

Предложен подход к синтезу анионообменников, подразумевающий использование моноэпоксисоединения эпихлоргидрина, который дает возможность формирования на поверхности матрицы гидрофильного олигомерного функционального слоя, характеризующегося, однако, недостаточной равномерностью.

Другим подходом к синтезу, предполагающим использование моноэпоксисоединений был вариант одновременного введения гидрофильного спейсера и гидрофобной триметиламмониевой функциональной группы за счет использования в качестве алкилирующих агентов глицидилтриметиламоний хлорида или его неэпоксидного аналога. Данный вариант модифицирования матрицы позволяет формировать достаточно равномерный функциональный слой, однако его значительным ограничением является невозможность варьировать структуру функциональной группы, а также длину спейсера, и, следовательно, невозможность влиять на хроматографические свойства сорбента.

Наиболее перспективным подходом к синтезу анионообменников является вариант, предполагающий использование диглицидиловых эфиров различной структуры, поскольку такой метод дает возможность варьировать как структуру и длину спейсера, также и строение функциональной группы, что позволяет в наибольшей степени управлять селективностью и эффективностью получаемых сорбентов.

Большое значение в работе уделено изучению влияния гидрофильности ионообменного слоя на хроматографические свойства. Оказалось, что эффективность сорбента существенно повышается с ростом гидрофильности его поверхности, при этом важное значение имеет также равномерность сформированного функционального слоя. При этом зависимость селективности фазы от гидрофильности функционального слоя обратно пропорциональная, поскольку с ростом гидрофильности фазы наблюдается снижение селективности, обусловленное усилением элюирующей силы элюента – гидроксида калия – и снижением неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с матрицей. Автор работы многократно подчеркивает важность формирования разветвленного функционального слоя с целью экранирования матрицы и снижения неионообменных сорбционных взаимодействий, в работе на примере анионообменников, модифицированных диглицидиловыми эфирами, показано преимущество разветвленного функционального слоя над линейным. Выявленные закономерности зависимости эффективности и селективности анионообменников от структуры и гидрофильности функционального слоя имеют существенную научную значимость.

В процессе выполнения работы автором показана высокая научная квалификация:

- проведение сложных синтезов сорбентов;
- определение их ионообменной емкости;
- оценка хроматографических свойств ионообменников на современной аппаратуре.

Автором работы достигнуты поставленные цели, в частности, на лучших образцах синтезированных ионообменниках достигнута эффективность колонки 68000 т.т.на метр и показана возможность разделения 7 анионов за 5 минут.

В работе получены новые сведения по теории и практике ионной хроматографии, получены образцы ионообменников, не уступающие лучшим зарубежным образцам. Хотелось бы пожелать автору процесс синтеза довести до коммерческого, это было бы актуально в рамках импортозамещения.

Содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

К диссертации имеются вопросы и замечания:

1. Что означает «поляризуемые ионы»? Все ионы в разной степени обладают поляризуемостью. Правильнее говорить об адсорбции на поверхности за счет разных

межмолекулярных взаимодействий.

2. Почему использовались короткие колонки (50x4мм), а не стандартные (100x4мм)?
3. В разделе 2.4.2. (стр.54) указаны все параметры, влияющие на качество упаковки, кроме основного – давления. Далее в тексте было указано, что упаковка проводилась при давлении 400 бар. Почему 400 бар?
4. Почему для ионообменника Б-ТМА эффективность последовательно уменьшается со временем удерживания (кроме SO_4^{2-}) для элюента 5М КОН и нет такой закономерности для элюента 25М КОН? (таблица 6, стр.55). Нет никакой закономерности и в таблице 12 (стр. 69), таблице 13 (стр. 72).
5. Для любой хроматографической колонки необходима «тренировка», иногда 1-2 суток, поэтому зависимость параметров удерживания от времени или количества пропущенного элюента нужно начинать после времени «тренировки» (рис.74.стр.113).
6. Желательно было бы показать повторяемость параллельных синтезов одного и того же ионообменника.

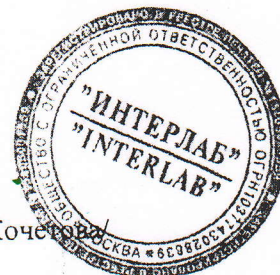
Диссертационная работа «Новые анионообменники с ковалентно привитым разветленным гидрофильным функциональным слоем для ионной хроматографии» отвечает современным требованиям по актуальности темы, новизне и научно-практической ценности полученных результатов, установленным п.9 Положения Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Ольга Игоревна Щукина заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02-«Аналитическая химия».

Руководитель отдела исследований и разработок
компании ООО «Интерлаб», д.х.н., профессор,
Лауреат Государственных
премий СССР и РСФСР

24.04.2015
Яков Иванович Яшин

Почтовый адрес: ООО «Интерлаб», 127055, Москва, Тихвинский пер., д. 11, стр.2.
Телефон: (495) 788-0983, 788-0982
Электронная почта: yashinchrom@mail.ru

Подпись Я.И.Яшина заверяю
Секретарь Генерального директора
ООО «Интерлаб»



/Н.В.Кочетков