

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Щукиной Ольги Игоревны
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

Развитие любой естественной науки невозможно без развития приборной базы, обеспечивающей научные исследования. Аналитическая химия доказывает это, как ни один другой раздел химического знания. Если еще в середине 20 века определение ионов в составе пробы проводили практически исключительно методами мокрой химии, то развитие хроматографии привело к практически полной замене методов определения и разделения ионов на хроматографические. Появление новых сорбентов и систем генерирования элюента, а также различных систем детектирования позволило повысить чувствительность и надежность определения, беспрецедентно понизить значения пределов обнаружения как для органических, так и для неорганических ионов. Развитие приборной базы современной ионной хроматографии идет по пути перехода к безреагентным системам генерации элюента. Это требует разработки высокоэффективных и селективных анионообменников повышенной гидрофильности, совместимых с гидроксидом калия, получаемым путем электрохимического генерирования. Одной из матриц для получения таких анионообменников являются сополимеры дивинилбензола и монофункционального мономера – стирола, этилвинилбензола, хлорметилстирола и т.д. Поверхность матрицы при этом необходимо функционализировать, в частности, для снижения взаимодействий разделяемой пробы с матрицей сорбента. С этой целью часто используют алкильные или ацильные спейсеры, которые, однако, не обеспечивают существенного снижения неионообменных взаимодействий поляризуемых анионов с ароматической основой сорбента вследствие недостаточного экранирования поверхности матрицы, а значительная их гидрофобность делает получаемые анионообменники несовместимыми с гидроксидом калия в качестве элюента. В связи с этим выполненная Щукиной О.И. работа по синтезу анионообменников, обеспечивающих закрепление на поверхности ПС-ДВБ матрицы разветвленных ионообменных слоев, экранирующих матрицу, для снижения вклада неионообменных взаимодействий в удерживание поляризуемых анионов и характеризующихся достаточной гидрофильностью для

использования получаемых сорбентов в режиме ИХ с автоматической генерацией элюента является **актуальной**.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 6 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы из 132 наименований. Материал изложен на 133 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков и 37 таблиц.

Обзор литературы в целом отражает тематику диссертационной работы. Первый раздел посвящен матрицам для сорбентов для ионной хроматографии. Во втором разделе рассмотрены структуры анионообменников, используемых в ионной хроматографии, описаны общие подходы к их синтезу, приведены примеры разделений. В третьем разделе описаны особенности удерживания неорганических анионов на анионообменных сорбентах с матрицей на основе полистирола, рассмотрены аспекты влияния матрицы и структуры ионообменного слоя на селективность и эффективность разделения. На основании проведенного обзора литературы автор делает вывод о дальнейших направлениях работы с целью получения анионообменного сорбента высокой эффективности и селективности, совместимого с системами электрохимического генерирования элюента, а также ставит задачи экспериментального исследования.

Глава 2 диссертации содержит краткое описание использованной аппаратуры и реагентов, описание процедуры приготовления сорбента и заполнения хроматографических колонок. Все хроматографические эксперименты и иные измерения выполнены на хорошем профессиональном уровне с использованием современного оборудования.

Главы 3-6 диссертации содержат описание результатов и их обсуждение. В третьей главе рассмотрены анионообменники с различной структурой функционального слоя, проанализированы их хроматографические свойства. Автором приготовлены сорбенты шести типов с различными функциональными группами и спейсерами в структуре. Для каждого сорбента приведены величины эффективности разделения по различным анионам, оценена селективность для проблемных пар, таких как нитрит/бромид. Показано, что достичь наиболее перспективных результатов позволяют сорбенты с разветвленным ионообменным слоем, полученным при использовании 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и третичных аминов, содержащих 1 или 2 гидрофильных заместителя. Такие анионообменники позволили разделить семь неорганических анионов менее чем за 15 мин с эффективностью 51000 тт/м по нитрат-иону, что является весьма многообещающим результатом. Четвертая глава диссертации посвящена исследованию механизма удерживания анионов. Автором использована простая методика оценки, позволяющая связать коэффициент удерживания определяемого

аниона с концентрацией элюирующего аниона посредством уравнения линейной модели удерживания, что справедливо для систем, в которых присутствует только один конкурентный ион, при фиксированном значении pH. Расчет коэффициентов уравнения показал, что механизм удерживания является преимущественно ионообменным. Таким образом, важная задача исследования – получение эффективного ионообменного сорбента со структурой, позволяющей экранировать гидрофобную поверхность матрицы, представляется выполненной. В пятой главе диссертантом рассмотрена стабильность хроматографических колонок, полученных с использованием наиболее эффективных сорбентов и показано, что они могут быть использованы в течение не менее, чем 2 месяцев работы. По мнению оппонента, исследование стабильности колонок и механизма удерживания анионов стоило не выносить в отдельные главы, а разместить в соответствующих разделах третьей главы. Последняя глава диссертации посвящена анализу нескольких реальных объектов с использованием изготовленных автором колонок. Диссертантом показана возможность успешного разделения и определения ряда неорганических анионов в составе природных вод различного происхождения.

Научная новизна диссертации состоит в том, что автором предложены методы получения анионообменных сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола с ковалентно привитым гидрофильным ионообменным слоем на поверхности матрицы с использованием соединений класса оксиранов. Предложен способ введения в структуру аминированного сополимера гидрофильного спейсера и триметиламмониевой функциональной группы с использованием в качестве алкилирующих реагентов хлорида глицидилтриметиламмония или хлорида 3-хлор-2-гидроксопропиониламмония. В работе показано, что наилучшие хроматографические свойства демонстрируют анионообменники, не содержащие ароматических колец в структуре спейсеров. Лучшей эффективностью и селективностью характеризуются, по данным автора, анионообменники, имеющие разветвленную структуру функционального слоя, сформированную путем алкилирования исходного аминсополимера 1,4-БДДГЭ, и имеющие диметилэтанолламмониевые функциональные группы.

Практическая значимость диссертации заключается в том, что автором приготовлены хроматографические колонки, позволяющие обеспечить высокоэффективные разделения со значениями ВЭТТ менее 20 мкм для поляризуемых ионов, продемонстрировано разделение 8 стандартных анионов за 6-12 мин, а также примеры практического применения полученных сорбентов. Полученные колонки могут успешно сочетаться с современными системами ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности.

Количество невыверенных опечаток (с. 23, 41, 63, 74, 84) и неудачных выражений (например, «метод градуировочного графика», с. 54) в работе весьма невелико. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, вполне обоснованы, опубликованы в открытой печати в журналах, рекомендованных ВАК, и прошли апробацию на ряде конференций и симпозиумов, в том числе и международных. Выводы, сделанные в диссертации, основываются на экспериментально полученных результатах и не вызывают сомнений. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

К непринципиальным недостаткам работы можно отнести следующие:

1. Довольно странно выглядит вывод, приведенный на странице 46 о том, что более реакционноспособные соединения позволят обеспечить экспрессность и воспроизводимость синтеза. К большому сожалению, повышение реакционной способности мономеров будет, с одной стороны, действительно приводить к ускорению процедуры приготовления сорбента. Однако, воспроизводимость синтеза при этом будет ухудшаться.
2. В работе отсутствуют данные о фракционном составе используемой матрицы.
3. На стр. 105 диссертации и далее приводятся значения пределов обнаружения ряда анионов в составе различных проб. Для характеристики аналитического метода рекомендуется, между тем, указывать две величины – предел обнаружения, для которого соотношение сигнал:шум составляет 1:3, и предел количественного определения, для которого соотношение сигнал:шум составляет 1:10. Из текста диссертации и автореферата неясно, какую величину рассчитывал автор.
4. При обсуждении эффективности сорбентов, а тем более при сравнении различных сорбентов, лучше сопоставлять не величины ВЭТТ или числа ТТ при определенном единственном значении скорости потока подвижной фазы, а полные кривые Ван Деемтера, представляющие собой зависимости величин ВЭТТ от скорости потока подвижной фазы. Использование полных кривых Ван Деемтера для анализа эффективности позволит, в частности, выявить колонки, позволяющие получать экспрессные разделения без потери эффективности, рассчитать максимально достижимую эффективность, что невозможно сделать, имея единственную точку кривой, тем более, что используемая точка может находиться в области кривой, соответствующей низкой эффективности, и потенциал сорбента не будет раскрыт.

Все приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе. Диссертационная работа Щукиной Ольги Игоревны представляет собой объемное научное исследование, обладающее бесспорной практической ценностью и выполненное на высоком научном и экспериментальном уровне.

По актуальности, научной новизне, практическому значению полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям п.9 "Положения о присуждении ученых степеней" (утв. постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация является научно-квалификационной работой, связанной с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки – разработкой эффективных систем на основе новых сорбентов.

Автор диссертационной работы Щукина Ольга Игоревна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Старший научный сотрудник
лаборатории хроматографии ИНХС РАН
к.х.н.

19.03.2015

Канатьева
Анастасия Юрьевна

г. Москва, ГПС-1, Ленинский пр., 29
(495) 955 41 13
kanatieva@ips.ac.ru

Подпись к.х.н. Канатьевой А.Ю. заверяю.
Ученый секретарь ИНХС РАН
К.х.н.



И.С. Калашникова