

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу

Лошина Алексея Алексеевича

**"НОВЫЕ ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ,
ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОМ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ, ДЛЯ
ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ"**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

Диссертация Лошина А.А. посвящена синтезу и изучению хроматографических свойств анионообменных сорбентов для ионной хроматографии на основе силикагеля. Синтез сорбентов является сложной задачей, поскольку к ним предъявляется множество требований, в том числе низкая ионообменная емкость, малый размер зерен, механическая и химическая устойчивость. Поэтому, несмотря на интенсивные исследования в области синтеза сорбентов для ионной хроматографии, число разработанных и успешно используемых неподвижных фаз невелико. Кроме того, поскольку в Российской Федерации анионообменники не производятся, отечественными потребителями ежегодно закупается сотни хроматографических колонок за рубежом, а срок службы некоторых из них составляет от 3 до 6 месяцев. В связи с этим создание новых сорбентов и поиск новых ионообменных групп является **актуальной** научной и практической задачей.

Известно, что силикагелевые матрицы обладают некоторыми преимуществами перед полимерными носителями: отсутствуют неионообменные взаимодействия матрицы (благодаря гидрофильности своей поверхности) с поляризуемыми анионами, получаемые сорбенты имеют более высокую эффективность. Однако у силикагеля есть заметный недостаток – узкий диапазон эксплуатации, что обусловлено его низкой гидролитической стабильностью в сильнокислых и щелочных средах. Предложенный подход к созданию инкапсулированных полимером анионообменников в работе диссертанта может помочь частично решить данную проблему, - существуют литературные данные о том, что подобная структура сорбентов может обеспечивать возможность эксплуатации при использовании элюентов с рН до 9. Кроме того, сами принципы закрепления полиаминов на поверхности силикагелевых матриц, предложенные в работе диссертанта, могут быть перенесены на матрицы на полимерной основе с целью расширения диапазона рН используемых элюентов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые

использованы разветвленный полиэтиленмин и некватернизованный поливинилпиридин для синтеза поверхностно-модифицированных анионообменников на основе силикагеля. Автором предложено, разработано и проведено закрепление данных полиаминов по четырем различным вариантам (адсорбция кватернизованного полиамина, адсорбция некватернизованного полиамина, адсорбция и сшивка некватернизованного полиамина, ковалентное закрепление полиамина) и впервые сопоставлены результаты по многим хроматографическим параметрам. Синтезированы более 50 образцов анионообменников, некоторые из которых значительно превосходят коммерчески доступные образцы.

Практическая значимость диссертации определяется тем, что полученные образцы анионообменников по эффективности, селективности и стабильности результатов соответствуют современным требованиям и могут быть рекомендованы для аналитической практики. Автором показана возможность применения полученных в ходе работы сорбентов для анализа реальных объектов.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 5 глав обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 199 страницах машинописного текста, включая 97 рисунков и 43 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 129 наименований.

Диссертации предшествует подробный и хорошо систематизированный обзор литературы по способам создания и закрепления функционального ионообменного слоя на поверхности силикагелевых матриц с учетом специфики сорбентов для ионной хроматографии. Также довольно подробно рассмотрены различные аспекты упаковки сорбентов в колонки и стабильности в процессе эксплуатации. Из обзора логично вытекает целесообразность выбора силикагеля в качестве матрицы и способ инкапсулирования ее полимерными молекулами, содержащими функциональные группы, для создания анионообменников с высокой эффективностью и селективностью разделения. Кроме того, становятся обоснованным те подходы, которые были реализованы автором для синтеза новых неподвижных фаз для ионной хроматографии.

Во второй главе «Экспериментальная часть» описана используемая хроматографическая аппаратура и реактивы. Нужно отметить, что анализы и исследования проводились на современной аппаратуре для ионной хроматографии зарубежных фирм «Dionex» (США), «Knauer» (Германия), «Shimadzu» (Япония), а также отечественных хроматографах «Стайер». Реактивы использовались американской фирмы «Aldrich». Исходные силикагели также приобретались у известных фирм с необходимыми структурными характеристиками. Колонки

заполнялись с использованием насоса высокого давления фирмы «Knauer» (Германия). В процессе выполнения работы было синтезировано более 50 анионообменников четырех групп. Разработаны и проведены синтезы анионообменников:

- с закреплением полимерного слоя за счет образования полиэлектролитного комплекса;
- с закреплением полимерного слоя за счет адсорбции;
- с закреплением полимерного слоя за счет адсорбции и дополнительно стабилизирующей сшивки;
- с ковалентным закреплением полимерного функционального слоя.

Автор разработал и использовал методику определения емкости анионообменников. Все хроматографические, исследования стабильности колонок и другие физико-химические измерения проведены на высоком экспериментальном уровне и дают основания не сомневаться в **достоверности** полученных в ходе работы результатах.

В третьей главе подробно рассмотрены аспекты синтеза и влияния типа матрицы, структуры полимера модификатора на хроматографические свойства поверхностно-модифицированных сорбентов, в которых закрепление слоя полимера, содержащего четвертичные аммониевые функциональные группы, происходит за счет электростатического взаимодействия. Автором показано, что в качестве альтернативной матрицы для синтеза полиэлектролитных анионообменников можно использовать коммерчески более доступный (чем гидрофобизированный или ковалентно-модифицированный) немодифицированный силикагель. В результате изучения стабильности более 70 колонок, заполненных полиэлектролитным сорбентом на основе немодифицированного силикагеля, автором были оптимизированы условия его упаковки и эксплуатации, а также показано, что максимальный срок составил около 2,5 месяцев непрерывной работы.

Четвертая глава диссертации посвящена поверхностно-модифицированным сорбентам, полученным за счет адсорбции немодифицированных полиаминов и стабилизации поперечной сшивкой полимерных цепей 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром. Автором продемонстрирована принципиальная возможность использования поверхностно-модифицированных сорбентов на основе немодифицированной силикагелевой матрицы с адсорбированным полимерным слоем и стабилизированных сшивкой в качестве анионообменников с удовлетворительной селективностью определения неорганических и органических

анионов и высокой эффективностью. Также показано, что дополнительная сшивка полимерного слоя способствует получению стабильных сорбентов (срок эксплуатации - как минимум 3 месяца).

Другому, перспективному с точки зрения стабильности, способу закрепления аминополимера на поверхности силикагелевой матрицы посвящена пятая глава работы. При создании ковалентной химической связи полимер-матрица обеспечивается фиксированная конформация функционального слоя, что позволяет избежать изменения ионообменной емкости в процесс эксплуатации.

В целом, в работе проведен большой объем исследований. В рамках предложенных подходов диссертант синтезировал десятки образцов сорбентов, в которых варьировался способ закрепления аминополимера, его природа, структура и толщина слоя. Каждый сорбент испытывался в реальных ионохроматографических экспериментах и охарактеризовывался по своей селективности разделения неорганических и органических анионов, хроматографической эффективности. В некоторых случаях получены хорошие результаты разделения: до двенадцати анионов за 15-20 минут с эффективностью 60-90 тысяч теоретических тарелок на метр колонки. Это достаточно высокая эффективность, на уровне эффективности колонок в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии, что убедительно свидетельствует о практической значимости работы.

Задачу автор ставит довольно трудную - выбрать условия для одновременного определения слабо- и сильноудерживаемых анионов. Весь набор анионов исследовался на всех типах сорбентах, полученных в ходе работы. Однако, в реальных пробах некоторые из них совместно не присутствуют, поэтому с точки зрения практического использования полезнее было бы рассмотреть результаты разделения анионов под реальные задачи. Например, пять анионов в питьевых и природных водах по ГОСТ, определение анионов в оборотных вод в ТЭЦ, охлаждающих вод в АЭС, определение анионов в минеральных водах и т.п. Многие полученные в ходе работы анионообменники могут быть использованы для разделения такого рода реальных объектов.

Большое значение в работе уделено изучению стабильности хроматографических свойств полученных сорбентов в процессе эксплуатации. Проведено большое количество затратных по времени экспериментов по изучению различных факторов, влияющих на срок стабильной эксплуатации полиэлектролитных анионообменников. Подобраны оптимальные условия заполнения такого типа поверхностно-модифицированных анионообменников в хроматографические колонки. Таким образом, в работе диссертанта охвачены все

этапы создания колонки для ионной хроматографии – от разработки методик синтеза сорбента и его упаковки в колонку до оптимизации условия разделения анионов и эксплуатации.

Автором диссертационной работы показано, что эффективность сорбентов с пелликулярной структурой существенно выше, чем объемно-пористых. Кроме того, в тексте диссертации многократно подчеркивается важность структуры синтезированных сорбентов с целью экранирования матрицы и повышения эффективности анионообменников.

В разделе 3 главы 3, на странице 98 вместо 900000 теоретических тарелок на метр должно быть 90000.

В списке литературы ссылки 73 и 105 повторяются.

В «Экспериментальной части» в таблице 5 сомнительной выглядит погрешность определения емкости анионообменников с точностью до третьего знака после запятой.

Кроме того, среди замечаний и пожеланий по диссертации можно выделить:

1. Все исходные силикагелевые матрицы, используемые в работе желательно было стандартизировать, поскольку в открытом виде при комнатной температуре они имеют разную степень гидроксирования, поэтому перед модифицированием их необходимо прокипятить в дистиллированной воде и затем просушить при температуре 250 или более градусов в течение пяти часов, чтобы удалить адсорбированную воду (влагу), после чего хранить в закрытом виде.

2. Возможно, в литературном обзоре следовало уделить внимание тому, как влияет площадь удельной поверхности и средний диаметр пор частиц используемых силикагелей на емкость сорбентов и эффективность колонок, заполненных этими анионообменниками. Рисунки 40, 41 и таблица 7, убедительно показывают, что результаты по эффективности колонок для силикагелевых матриц с малой поверхностью оказались выше.

3. Для исследованных сорбентов рекомендуется использование амперометрического детектирования (чувствительность этого метода порядка 10^{-9} г) для определения окисляемых анионов (нитрит, цианид, сульфит, иодид, бромид, роданид), что может расширить возможности по практическому применению синтезированных сорбентов.

В качестве пожелания к работе считаю важным предложить использование для оценки степени гидроксирования поверхности силикагеля метод ГХ, реализованный для силикагелевых матриц, на которых характеристичным (в зависимости от количества гидрокси-групп на поверхности матрицы) будет

отношение удерживания ацетилена и этилена к этану. Этот метод, как ранее не опубликованный, может быть предметом заявки на патент, как способ определения степени гидроксирования поверхности силикагеля.

В целом диссертационная работа представляет собой большое и законченное исследование, вносящее существенный вклад в теорию и практику ионной хроматографии. Основные результаты работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Диссертационная работа Лошина Алексея Алексеевича «Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно-модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов» по актуальности темы, новизне полученных результатов, научной и практической значимости 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 заслуживает присуждения степени по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Руководитель отдела исследований
и разработок Департамента Инжиниринга
ООО «Интерлаб»,
доктор химических наук, профессор

Подпись Яшина Я.И. заверяю
Руководитель отдела персонала
ООО «Интерлаб»



Я.И. Яшин

О.С. Радковец

Яшин Яков Иванович

Руководитель отдела исследований и разработок Департамента Инжиниринга
Общество с ограниченной ответственностью «Интерлаб» (ООО «Интерлаб»)

Адрес: 127055, г. Москва, Тихвинский переулок, дом 11, стр. 2 Телефон: 8 (495) 788-09-83

Электронная почта: yashin@interlab.ru

05 апреля 2016 года

В диссертационный совет Д 501.001.88
при Федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»
от Яшина Якова Ивановича

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. Яшин Яков Иванович, гражданин РФ.
2. Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), руководитель отдела исследований и разработок Департамента Инжиниринга.
3. ООО «Интерлаб».
4. Адрес места работы: 127055, г. Москва, Тихвинский переулок, дом 11, стр. 2
E-mail: yashin@interlab.ru
<http://www.interlab.ru>
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 1. Я.И.Яшин, А.Н.Веденин, А.Я.Яшин. ВЭЖХ и УЛЬТРАВЭЖХ: состояние и перспективы. Аналитика. 2015. №2. С.70-84.
 2. А.Я.Яшин, Я.И.Яшин. ВЭЖХ маркеров окислительного стресса. Аналитика. 2011. №2. С.34-43.
 3. Yashin Ya.I., Yashin A.I., Walton H.F. Ion Exchange-Ion Chromatography Instrumentation. In Reedijk J. (Ed). Elsevier. Amsterdam. 2014.
 4. Ya.I. Yashin, A.Ya. Yashin. Liquid Chromatography. Chapter 10. In: Chemical analysis of food. Techniques and applications. Ed. Y.Pico. Elsevier. Amsterdam. 2012. P.285-310.
 5. A. Ya. Yashin, B.V. Nemzer, E. Combet, Ya. I. Yashin Determination of the Chemical Composition of Tea by Chromatographic Methods: A Review. J. Of Analytical Methods in Chemistry 2012. P.1-38.

Руководитель отдела исследований
и разработок Департамента Инжиниринга
ООО «Интерлаб»,
доктор химических наук, профессор

Подпись Яшина Я.И. заверяю
Руководитель отдела персонала
ООО «Интерлаб»



Я.И. Яшин

О.С. Радковец

Яшин Яков Иванович
Руководитель отдела исследований и разработок Департамента Инжиниринга
Общество с ограниченной ответственностью «Интерлаб» (ООО «Интерлаб»)
Адрес: 127055, г. Москва, Тихвинский переулок, дом 11, стр. 2 Телефон: 8 (495) 788-09-83
Электронная почта: yashin@interlab.ru