

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Горбовской Анастасии Владимировны**  
**на тему «Новые многофункциональные неподвижные фазы с**  
**привитыми полимерными слоями для жидкостной хроматографии»**  
**по специальности 1.4.2. Аналитическая химия**

Исследование Горбовской А.В. посвящено разработке подходов (комплекса способов и приемов) к получению новых ковалентно привитых многофункциональных фаз на основе ПС-ДВБ, отличающихся повышенной гидрофильностью, и проверке этих неподвижных фаз в нескольких режимах жидкостной хроматографии - гидрофильной, обращенно-фазовой и ионно-обменной, на хроматографическом поведении нескольких наборов реперных сорбатов (модельных смесей аналитов), а также проверке пригодности полученных неподвижных фаз для решения аналитических задач на реальных объектах.

Хроматографические системы сорбат-сорбент-элюент отличаются сложностью конкурирующих межмолекулярных и межфазовых динамических сорбционных процессов. Картина усложняется при использовании многофункциональных привитых фаз, в тоже время их применение позволяет повысить эффективность и селективность разделения сорбатов различной природы. Привитые многофункциональные сорбенты на основе сополимера полистирола и дивинилбензола лишены некоторых недостатков силикагельной матрицы и в тоже время хроматографические процессы на них недостаточно предсказуемы. Способы получения таких сорбентов, оптимизация их свойств, адаптация к решению тех или иных аналитических задач является **актуальной** проблемой.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов исследований в 4 главах, общих выводов и списка цитируемой литературы. Рукопись содержит 188 страниц

машинописного текста, 71 рисунок, 51 таблицу и 10 приложений, в списке цитируемой литературы 135 наименований. Текст диссертации не содержит грамматических и орфографических ошибок, в нем почти нет опечаток, соблюдены все правила оформления рукописей диссертационных работ, замечены лишь незначительные стилистические погрешности, например: «в статье [45] синтезировали».

По теме диссертации Горбовской А.В. опубликовано достаточно работ в рекомендованных диссертационным советом МГУ по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, а именно 19 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными библиографическими базами данных, и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

В обширном обзоре литературы детально рассмотрены синтез и хроматографические свойства привитых многофункциональных неподвижных фаз на разных матрицах - силикагеле, оксидах циркония и алюминия, сшитых полимерах, их применение в химическом анализе в различных вариантах жидкостной хроматографии.

В экспериментальной части перечислена хроматографическая и другая использованная в работе аппаратура, схемы синтеза, способ набивки колонок и др.

В ключевой главе 3 рассмотрены сорбенты с привитыми полиэлектролитами, сорбенты с привитым полиэтиленмином, кватернизованным глицидолом, выявлено влияние способа модифицирования матрицы на хроматографические свойства полученных сорбентов.

В главе 4 проанализирована стабильность хроматографических колонок, глава 5 посвящена хроматографическому анализу реальных объектов – солевой состав морской воды (пробы взяты в 4 морях) и образца питьевой



воды, анализу фармацевтического препарата (Иодид калия Реневал) и анализу почвенных экстрактов на наличие фосфоновых кислот. Приведены метрологические характеристики выполненных анализов. В главе 6 проведено сравнение полученных сорбентов с известными коммерческими многофункциональными сорбентами. Показано, что разработанные подходы к синтезу позволили получить набор колонок, с не уступающими хроматографическими характеристиками известным коммерческим колонкам.

Высокая степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Горбовской А.В., зиждется на использовании знаний химических реакций органических мономеров и полимеров, на применении известных тестов по хроматографическому поведению стандартных образцов сорбатов, на использовании теоретических основ по ионному обмену, гидрофильному и обращенно-фазному механизмам удерживания сорбатов в различных режимах жидкостной хроматографии.

Достоверность результатов обеспечена процедурами оценки воспроизводимости синтеза неподвижных фаз, использованием поверенного современного хроматографического оборудования, применением статистической обработки результатов, метрологических приемов проверки, например, способом «введено-найдено».

**Научная новизна** заключается в том, что разработаны способы получения высокогидрофильных ковалентно привитых сорбентов на основе ПС-ДВБ. Охарактеризованы хроматографические свойства новых сорбентов. Полученные сорбенты позволяют эффективно и селективно работать в трёх режимах жидкостной хроматографии и проводить разделение до 21 аниона в режиме ионной хроматографии с подавлением, 7 алкилбензолов в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ, а также 8 аминокислот, 6 витаминов, 8 углеводов

и 10 азотистых оснований и нуклеозидов в режиме гидрофильной хроматографии.

**Практическая значимость.** Колонки с универсальными неподвижными фазами, способными работать в широком диапазоне pH, в разных режимах ЖХ, востребованы в малобюджетных лабораториях с ограниченным количеством хроматографов и сменных колонок. Автором на сорбенте с ацилированной матрицей с привитым полиамином, кватернизованным глицидолом, разработана методика определения бромида в морских водах на фоне высокого содержания хлорида и сульфата. На сорбенте с эпоксицированной матрицей с привитым гидрофилизированным полиамином разработана методика экспрессного определения сильнополярного иодида в фармацевтическом препарате. На сорбенте с ацилированной матрицей с привитыми полиэлектролитами разной гидрофильности разработаны методики экспрессного определения аминокислот и определения фосфоновых кислот в почвенных экстрактах.

Имеются некоторые **замечания** и вопросы.

1) В задачах диссертационной работы указана оптимизация условий синтеза сорбентов, однако эта задача в работе не формализована описанием процедур и алгоритмов планирования эксперимента. Например, реакции полимеризации, в том числе глицидола, экзотермические, почему температуру синтеза подняли до 80 °С, чтобы лучше протекала конкурирующая реакция кватернизации? А какова, действительно, оптимальная температура синтеза? То есть, можно говорить о том, что при этой температуре получается неподвижная фаза с подходящими хроматографическими свойствами.

2) Вызывает удивление и, соответственно, вопрос, почему получен целый набор колонок, не уступающих колонкам с коммерчески доступными многофункциональными фазами, а эти колонки не запатентованы, как и



способы получения фаз и гидрофилизации? Кстати, среди всего многообразия полученных фаз, какие сорбенты можно выделить как лучшие и наиболее перспективные, для решения каких конкретных задач?

3) Термин с широким толкованием «подход», активно применяемый автором, в некоторых случаях, смотря какой контекст, лучше бы заменить на «способ» или на «прием», или на «методику», или на его синоним «методология». Понравилось автору и слово «популярный»: популярный режим ВЭЖХ, популярные ... сорбенты, популярный подход, популярный метод, популярные ... способы, популярные матрицы, популярность ... сорбентов. Это слово скорее правомерно использовать для научно-популярных публикаций, а не для академического обзора научной литературы.

4) На стр. 134 диссертации было показано, что можно изменить селективность для пары бромат/хлорид с помощью разработанных автором подходов к синтезу многофункциональных гидрофильных фаз. Однако, параллельно значительно снижается разрешение пары нитрат/бромид. Как можно увеличить разрешение пары нитрат/бромид, при этом сохранив порядок выхода бромата до хлорида?

5) Как считает автор, могут ли характеристики предлагаемых сорбентов быть улучшены за счёт изменения характеристик матрицы, например, размера пор?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2. Аналитическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным Положением о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Горбовская Анастасия Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов Факультета радиотехники и электроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет»  
РУДАКОВ Олег Борисович

Контактные данные:

тел.: +7(473)27-16-17; e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84,  
ВГТУ, кафедра химии и химической технологии материалов  
Тел.: +7 (473) 207-22-20; e-mail: rector@cchgeu.ru

Подпись сотрудника ВГТУ О.Б. Рудакова  
удостоверяю:  
Проректор по науке и инновациям

А.В. Башкиров

дата

29.11.2023

