

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Хрисанфовой Анны Олеговны
на тему: «Разработка способов изучения свойств неподвижных фаз в
условиях гидрофильной хроматографии»
по специальности 1.4.2. Аналитическая химия**

На основании изучения диссертации и работ соискателя Хрисанфовой А.О., в которых излагаются основные научные результаты диссертации, представляю в диссертационный совет письменный отзыв на диссертацию.

Актуальность связана с необходимостью разработки хроматографических способов одновременного определения полярных нейтральных и ионогенных соединений в разнообразных объектах, таких как пищевые системы, биологически активные добавки, фармацевтические препараты. Наиболее подходящим решением является метод гидрофильной хроматографии (ГФХ), обеспечивающий адекватное удерживание и селективное разделение подобных аналитов. В условиях ГФХ наблюдается, как правило, конкуренция различных механизмов удерживания, обусловленная структурой привитых групп на поверхности стационарной фазы, влиянием состава подвижной фазы, особенно, с высоким содержанием органического растворителя. Сложность научно обоснованного предсказания хроматографических свойств тех или иных хроматографических систем, пригодных для режимов ГФХ делает весьма актуальным поиск подходов к созданию новых и модификации существующих способов описания свойств неподвижных фаз, а также изучению механизмов удерживания аналитов в условиях гидрофильной хроматографии. Таким образом, диссертационная работа Хрисанфовой А.О. посвященная разработке способов изучения свойств неподвижных фаз в режимах гидрофильной хроматографии является актуальной.

Научная новизна. Выделены 6 пунктов, характеризующих новизну работы. Предложенные подходы существенно модернизируют известные

способы оценки свойств неподвижных фаз, пригодных для ГФХ, в частности, автором обоснован выбор состава подвижной фазы для получения закономерностей удерживания реперных веществ, иллюстрирующих характеристичные свойства хроматографической системы, успешно применен комплекс хемометрических приемов для надёжного установления различий в селективности фаз, а также в обосновании выбора веществ-маркеров для количественной оценки роли гидрофильных и анионообменных свойств фаз. К новым результатам относятся установленные диапазоны рН, в которых проявляются анионообменные, цвиттер-ионные и катионообменные свойства силикагеля с привитым эремомицином, найдены константы диссоциации ряда соединений ${}^s_w pK_a$, а также установлены условия одновременного разделения неорганических катионов и анионов на анионообменниках в водно-органической среде. Автором получены закономерности удерживания широкого круга аналитов различных кислотно-основных свойств на неподвижных фазах с разнообразными функциональными группами, показана их применимость для выбора условий разделения компонентов реального объекта анализа.

Практическая значимость работы. Установленные закономерности целенаправленного изменения времени удерживания аналита при увеличении рН подвижной фазы можно использовать для повышения селективности и экспрессности разделения в ГФХ. Показано, что эти закономерности могут быть применены как на силикагеле с немодифицированными силанольными группами, так и диольными, амино- и цвиттер-ионными функциональными группами. Установлены профили удерживания веществ (катионов, анионов, слабых оснований, кислот и амфолитов) при изменении концентрации и природы буферного раствора, доли ацетонитрила и температуры колонки на немодифицированном силикагеле и модифицированными силикагелями, что позволяет прогнозировать условия элюирования и повышать селективность разделения сорбатов при разработке методик. При подборе тестовых веществ из 33 сорбатов для сравнения селективности неподвижных фаз обосновано

выбраны цитидин, 2'-дезоксинуридин и гуанин, что на практике существенно сокращает время тестирования одной колонки.

Предложены условия одновременного разделения ионов (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^-) с эффективностью до 45000 тт/м на аминированных силикагеле и полистиролдивинилбензоле с использованием смеси аммонийно-ацетатного буферного раствора и ацетонитрила в соотношении 15/85 об.%, пригодные для разработки новых методик рутинного анализа, также предложены условия разделения водорастворимых витаминов, искусственных подсластителей, регуляторов кислотности и консервантов в безалкогольном негазированном напитке.

Достоверность и обоснованность результатов обусловлена использованием современного хроматографического оборудования, применением сертифицированных методов статистической и хемометрической обработки данных, реагентов высокой степени чистоты.

Структура и объем работы Диссертационная работа Хрисанфовой А.О. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (четыре главы), заключения, выводов и списка литературы, она изложена на 193 страницах машинописного текста, содержит 69 рисунков, 34 таблицы, 8 приложений и список литературы из 157 наименований.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Работа прошла широкую апробацию на всероссийских и международных конференциях. Результаты работы были представлены на 11 всероссийских и международных научных конференциях (8 устных и 16 стендовых докладов).

Вопросы и замечания по работе:

1. Для изучения свойств неподвижных фаз в диапазоне рН шире 2 единиц предложено использовать несколько буферных систем. Однако рН

монохлорацетатного буферного раствора совпадает с рН формиатного (табл. 18), с какой целью был выбран монохлорацетатный буферный раствор?

2. В разделе 4.5. приводится пример выбора условий разделения компонентов напитка на хроматографическом оборудовании со спектрофотометрическим детектором. В предложенных первоначальных условиях (силикагель, модифицированный полиамином, формиатный буферный раствор рН~3, 90 об.% ацетонитрила) возможно разделение 8 аналитов. На хроматограммах на рис. 43 в данных условиях заметен отрицательный пик с временем выхода 3 мин, с чем он может быть связан?

3. Для регистрации пиков бóльшего числа полярных компонентов напитка автор предлагает замену формиатного буферного раствора на фосфатный. Однако не приводит соответствующие хроматограммы и подробные условия эксперимента, что несколько затрудняет сравнение результатов. В дальнейшем также рассмотрен метансульфонат натрия в качестве добавки к подвижной фазе вместо буферных растворов, но не указано, каким образом создан требуемый рН.

4. В шестой главе анионообменные свойства неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии сравниваются по фактору удерживания метансульфонат аниона при одном рН элюента. Возможно ли использование данного параметра для сопоставления свойств колонок в других условиях?

5. Какие этапы включал эксперимент по установлению величин соотношения фаз $\frac{V_W}{V_M}$ (уравнение (15) стр. 23), на которые автор опирается в нескольких разделах диссертации?

Работа изложена грамотным научным языком, не содержит грамматических и орфографических ошибок, однако стилистически затянутые формулировки несколько затрудняют чтение материала.

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 пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Хрисанфова Анна Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

д-р хим. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Факультет электроники и радиотехники ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
Олег Борисович Рудаков

10.03.2026

Контактные данные: телефон _____ e-mail: _____
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.02 – Аналитическая химия
Адрес места работы:
394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
кафедра химии и химической технологии материалов

Подпись Рудакова О.Б. заверяю

Проректор по науке и инновациям

Башкиров А.В.

10.03.2026