

#### МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»
(СГАУ)

443086 г. Самара, Московское шоссе, 34. Тел. (846)335-18-26; Факс (846)335-18-36 E-mail: <u>ssau@ssau.ru</u> http://www.ssau.ru

OT_	V8.04.2016	. Nº	41-1670
	Ha №		OT

#### **УТВЕРЖДАЮ**

Первый проректор – проректор по науке и инновациям СГАУ

Прокофьев А.Б. 2016 г.

SOUTH AND THE SO

#### ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)» диссертацию Лошина Алексея Алексеевича «Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно-модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

## Актуальность исследования.

Ужесточение норм контроля содержания микропримесей в пищевых продуктах и объектах окружающей среды, также необходимость a количественного определения микропримесей различной природы при совместном присутствии в составе многокомпонетных композиций, диктует необходимость создание характеризующихся новых типов сорбентов, высокой стабильностью, селективностью и эффективностью. В связи с этим, работа Лошина Алексея Алексеевич. посвященная разработке

исследованию новых ионообменников на основе силикагеля, поверхностномодифицированного поливинилпиридином И полиэтиленимином, предназначенных для ионохроматографического определения анионов, несомненно, направлена на решение актуальных практикоориентированных задач аналитической химии. В связи с чем, не вызывает сомнение практическая значимость работы Лошина А.А., в которой предложены эффективные пути решения проблемы нестабильности анионообменников в процессе эксплуатации.

# Новизна проведенных исследований и полученных результатов.

Автором разработаны и изучены более 50 сорбентов, среди которых полиэлектролитные сорбенты на основе силикагеля, анионообменники с адсорбированным дополнительно сшитым слоем полиамида анионообменники C ковалентно-закрепленным слоем аминополимера, определены наиболее эффективные условия и максимальный срок их эксплуатации. Как показано автором, наибольшей эффективностью обладает сорбент с массовым соотношением матрица:полимер 1:3,5, который позволяет проводить разделение не менее 12 анионов в течение 15 минут с эффективностью до 60000 тт/м.

Важным достоинством работы является тот факт, что все этапы разработки и исследования сорбентов проводятся лично автором, что дает возможность не только оценить значительный личный вклад автора и объем выполненной работы, но позволяет автору, учитывать детали стадий изготовления и оценивать источники возможных погрешностей. Работа прошла апробацию при решении реальных задач количественного анализа анионов в пищевых уксусах, антиобледенителя для покрытий и морской соли. Результаты были представлены на 8 международных конференциях, среди которых 40 и 41 международный симпозиум по ВЭЖХ и 19 международный симпозиум по методам разделения.

# Структура диссертации.

Диссертационная работа Лошина А.А. содержит все обязательные компоненты кандидатской диссертации и состоит из 7 глав, включая обзор литературы, методики эксперимента, обсуждения результатов и выводов. Материал изложен на 199 страницах машинописного текста, содержит 97

рисунков, 43 таблица, список литературы включает 129 наименований.

В обзоре литературы обобщены и систематизированы сведения о модифицировании матриц на основе силикагеля ДЛЯ создания анионообменников ионной ДЛЯ хроматографии, проанализированы преимущества и недостатки аналитических приемов. В качестве достоинства можно отметить полноту охвата обзора известных на сегодняшний день ионообменников, детальную многостороннюю проработку ИХ сравнительной оценки, И структурированность изложения. Автор аргументированно обосновывает выбранные пути решения поставленных задач.

Экспериментальная часть исследования обосновывает использованную методологию, что способствует восприятию материала как достоверного. В разделе 2.3. подробно описана техника эксперимента, обоснован выбор условий и реагентов.

Основная часть работы изложена в главах 3-7. Глава 3 посвящена разработке и исследованию полиэлектролитных анионообменников на основе силикагеля. Показано влияние природы полимера-модификатора и кватернизующего агента на хроматографические свойства анионообменников. Для стабильности оценки разработанного анионообменника изучено влияние условий изготовления насадки опытного образца, условий заполнения сорбентов в колонки и условий эксплуатации, в том числе состава подвижной фазы и условий среды раствора.

Глава 4 посвящена разработке и исследованию анионообменников с адсорбированным и дополнительно сшитым полимерным слоем. Для оценки природы полимера на селективность сорбентов с адсорбированным слоем полимера были построены шкалы селективности относительно хлорид-иона для изготовленных опытных образцов, с разным содержанием нанесенного полимерного слоя. Убедительно показано, что благодаря более высокой растворимости в воде, ПЭИ позволяет получать анионообменники с более высокой емкостью, что в свою очередь позволяет использовать более концентрированные элюенты и получать колонки с высокой эффективностью и селективностью разделения анионов, по сравнению с анионообменниками, модифицированными ПВП.

Глава 5 включает экспериментальные результаты по разработке, условий изготовления, условий эксплуатации стабильности образцов анионообменников опытных ковалентнозакрепленным слоем аминополимера. Глав 6 посвящена оценке механизмов удерживания анионов на разработанных анионообменников. Показано, что преобладающим механизмом удерживания анаионов для всех типов синтезированных инкапсулированных анионообменников является ионный обмен, что свидетельствует об отсутствии значащего вклада других видов взаимодействия в удерживании анионов.

В главе 7 представлены результаты аналитического применения разработанных анионообменников при решении задач определения анионов в пищевых уксусах, антиобледенителя для покрытий и морской соли. Продемонстрированы достоинства разработанных ионообменников на основе силикагеля, поверхностно-модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов, и оценены факторы риска ухудшения аналитических свойств в процессе эксплуатации разработанных сорбентов.

Следует отметить большой объем экспериментальных исследований. Выбор методов исследования весьма обоснован. В диссертационной работе эксперимент был выполнен на современном аналитическом оборудовании, что позволило получить надежные экспериментальные данные.

**Достоверность и надежность** основных результатов работы сомнений не вызывает.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе Лошина А.А., обоснованы, достоверны и логично вытекают из полученных автором результатов исследования. Выводы соответствуют цели и поставленным задачам исследования.

Результаты диссертационной работы Лошина А.А. могут быть рекомендованы в институтах, аналитических центрах и лабораториях, занимающихся вопросами ВЭЖХ и ионной хроматографии.

Тем не менее, по проделанной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Текст диссертации положительно отличается последовательностью

изложения материала и обоснованностью выводов, однако в автореферате неоднократно имеют место выводы качественного характера (больше, лучше и т.д.) без приведения количественных характеристик, обусловливающих эти вывода. Это замечание справедливо к заключениям на С.4, 5, 19, 24 автореферата.

- 2. Выводы на С.24-25 автореферата носят общий характер, не отражающий действительный объем проделанной работы и полученных практических результатов: так п.2 не содержит информации, какие именно условия работы позволили достигнуть максимальной стабильности; п.3 не фазы обеспечения сообщено, какие подвижные предложены для оптимального решения задачи; п.5 не указанно, какие именно преимущества показали разработанные ионообменники по сравнению с коммерческими п. 9 об образцами; отсутствуют количественные воспроизводимости и правильности, их качественные характеристики лишь постулируются. Однако стоит заметить, что текст диссертации содержит исчерпывающую информацию по этим вопросам.
- 3. На С.17 автореферата подробно обсуждены характеристики воспроизводимости партий при соотношении матрица:полимер 1:0,1, на с.15 указано, что наиболее эффективным является соотношение 1:1, в связи с текста автореферата затруднительно сделать вывод ЭТИМ обоснованности выбора соотношения матрица:полимер при воспроизводимости методики получения анионообменников с ковалентнозакрепленным слоем аминополимера.
- 4. Что автор подразумевает под селективностью, поскольку формулы для расчета не приведены.
- 5. На рисунках, начиная с рис. 39 (с.80 текста диссертации), приведены шкалы селективности относительно хлоридов для изучаемых типов колонок, однако отсутствует комментарий как эти данные получены.
- 6. На с.79 имеется ссылка на рис.62, однако сам рисунок приведен на с.125.
- 7. По тексту диссертации и автореферата имеются некоторые разночтения в нумерации глав и разделов.
  - 8. Автор оперирует значениями фактора удерживания, однако не

приводит формул для расчета этой величины и не приводит ссылок, на литературу, которой он пользовался при ее расчете.

- 9. Поскольку работа посвящена изготовлению новых типов анионообменников, то принципиальным является вопрос, связанный с методами и способами заполнения колонки сорбентом, однако этому разделу в рукописи отведено 8строк, при этом автор утверждает, что именно эта стадия во много определяет аналитические и эксплуатационный свойства, в том числе стабильность работы, что является одним из пунктов, выносимых на защиту.
- 10. Также справедливо замечание, что автор принимает за  $t_0$ , фигурирующее в расчетах основных хроматографических характеристик (например рис.63, с.127 рукопись диссертации). Кроме этого в тексте диссертации и автореферата имеются разночтения с принятой номенклатурой.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку представленной к защите диссертации и связаны со сложностью задачи по разработке и изучению ионообменников на основе силикагеля, поверхностно-модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов.

По новизне, практической значимости выполненных исследований диссертационная работа Лошина Алексея Алексеевича соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации OT 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к научноквалификационной работе соискание на ученой степени кандидата химических наук, а её автор заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации, а её основные положения опубликованы в рецензируемых журналах.

Отзыв обсуждён одобрен на заседании кафедры химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени С.П. Королёва академика (национальный исследовательский университет)», протокол № 8 от «03» марта 2016 года.

Заведующий кафедрой химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)», научный руководитель НОЦ «Хроматография», д.т.н., профессор

Платонов И.А.

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)»,

443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, д.34

тел.: (846) 335-18-26, Факс: (846) 335-18-36 E-mail: ssau@ssau.ru

кафедра химии: тел.: (846) 335-18-06

E-mail: pia@ssau.ru

Подпись расеголей удостоверяю.

Начальник отдела обеспечения деятельности советов СГАУ

«В» серопись расеголем деятельности советов стаков деятельности советов стаков деятельности советов деят



#### МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

443086 г. Самара, Московское шоссе, 34. Тел. (846)335-18-26; Факс (846)335-18-36 E-mail: <u>ssau@ssau.ru</u> http://www.ssau.ru

от <u>08.04. 2016</u>	Nº 41-16-71
Ha №	OT

Химический факультет ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Ленинские горы, д.1, стр.3, г. Москва 119991, ГСП-1 Д 501.001.88 Ученому секретарю, к.х.н., Моногаровой О.В.

# О назначении ведущей организации по диссертации

## Уважаемая Оксана Викторовна!

Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет) согласен выступить в качестве ведущей организации по диссертации Лошина Алексея Алексевича «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.

Приложение: Сведения о ведущей организации по диссертации – 2 экз. на 3 листах.

Первый проректор — проректор по науке и инновациям

А.Б. Прокофьев



# СВЕДЕНИЯ

«Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно-модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов» о ведущей организации по диссертации Лошина Алексея Алексевича

0																\				_
Работы сотрудников структурного подразделения, давшего отзыв, по профилю диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	1. Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Платонов В.И., Лобанова М.С.,	Михеенкова А.Э. МИКРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ	ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНДОГЕННЫХ БИОМАРКЕРОВ В ВЫДЫХАЕМОМ	ВОЗДУХЕ // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. 2016 № 1 (23) С 41-46	2. Платонов И.А., Платонов В.И., Горюнов М.Г. ГАЗОВЫЙ	XPOMATOГРАФ НА ОСНОВЕ ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМ // Журнал	аналитической химии. 2015. Т. 70. № 9. С. 1003-1008.	3. Ивлева Е.А., Платонов И.А., Климочкин Ю.Н. РАЗРАБОТКА	УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ 1,3,5-	АДАМАНТАНТРИОЛА // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 8. С. 1271-	1275.	4. Платонов И.А., Ланге П.К., Колесниченко И.Н., Платонов В.И.	ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОДЕТЕКТОРА	ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ //	Измерительная техника. 2015. № 6. С. 71-73.	5. Платонов И.А., Платонов В.И., Колесниченко И.Н., Горюнов М.Г.	МИКРОФЛЮИДНЫЕ СИСТЕМЫ В ГАЗОВОМ АНАЛИЗЕ (ОБЗОР) //	Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 6. С. 754-768.	6. Росихин Д.В., Куркин В.А., Рыжов В.М., Платонов И.А., Павлова Л.В.	WALLY ALLA HIM THE ADDRESS AND THE ADALA ALL MINES AND THE CONTRACTOR AND THE CONTRACTOR AND
Расположение: Индекс, Республика, город, адрес, телефон, Структурное подразделение, подготовившее отзыв	443086, Приволжский	федеральный округ, Самарская	область, г. Самара, Московское	шоссе, 34 Теп : (846) 335-18-26	(846) 335-18-36	E-mail: ssau@ssau.ru	Be6-caŭr: http://www.ssau.ru		кафедра химии		1		(	•						
Наименование полное и сокращенное, ведомственная принадлежность	Федеральное	государственное	автономное	ооразовательное учрежление высшего	образования «Самарский	государственный	аэрокосмический	университет имени	академика С.П. Королева	(национальный	исследовательский	университет)» СГАУ					3			

10. Павлова Л.В., Платонов И.А., Никитченко Н.В., Новикова Е.А. ОЦЕНКА НЕЛИНЕЙНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК ДАТЧИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ЭВКАЛИПТА ПРУТОВИДНОГО (EUCAL YPTI VIMINALIS POTASSIUM FLUORIDE AS A SELECTIVE MOISTURE TRAPPING AGENT АППРОКСИМАЦИИ // Вестник Самарского государственного технического (CHAMOMILLA RECUTITA R.) // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. Sidel'nikov V.N., Nikolaeva O.A., Platonov I.A. STATIONARY PHASES ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ // И.Ю. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ 13. Павлова Л.В., Платонов И.А., Архипов В.Г., Куркин В.А., Рошупкина КАПРОЛАКТАМА И НИТРОБЕНЗОЛА С ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ // DEPOSITION ON THE PLANAR COLUMNS CAPILLARIES // Protection of Куркин В.А., Харисова А.В., Платонов И.А., Павлова Л.В., Милгхин Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2014. Т. 9. № 4. С. 12-21. ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВКАЛИПТА Платонов И.А., Новикова Е.А., Никитченко Н.В., Рощупкина И.Ю. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2013. Т. 8. № 1. С. 80-86. Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. T. 51. № 6. C. 1065-1075. LABILL) ЭКСТРАГЕНТАМИ В СУБКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ // COMPOUNDS IN AIR // Analytical Methods. 2015. T. 7. № 2. C. 458-465. А.В., Зубков В.В. ЖИРНО-КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ МАСЛА СЕМЯН Павлова Л.В., Платонов И.А., Новикова Е.А., Никитченко Н.В. Platonov I.A., Novikova E.A., Nikitchenko N.V., Rocshupkina I.Y. FOR SPE-TD-GC-FID DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ Rodinkov O.V., Zhuravlyova G.A., Vaskova E.A., Platonov I.A. университета. Серия: Технические науки. 2014. № 3 (43). С. 53-57. ПРИМЕНЕНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ДЕСОРБЦИИ Ланге П.К., Платонов И.А., Унгаров М.Б. КОРРЕКЦИЯ САФЛОРА КРАСИЛЬНОГО // Фармация. 2013. № 5. С. 25-26. ПРУТОВИДНОГО (EUCALYPT I VIMINALIS LABILL) С Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 304-313.

SORBENTS BY SUBCRITICAL WATER // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2013. T. 7. Nº 8. C. 938-942. CAPROLACTAM AND NITROBENZENE DESORPTION FROM POLYMERIC

проректор по науке и инновациям Первый проректор –



А.Б. Прокофьев