

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Рычковой Светланы Александровны «Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия

Исследование закономерностей адсорбции полярных соединений из растворов остается на сегодняшний день одной из **актуальных** задач. Сорбенты на основе детонационного наноалмаза характеризуются высокой удельной поверхностью, гидролитической устойчивостью в широком диапазоне рН, механической прочностью. Кроме того, на поверхности сорбентов на основе ультрадисперсного алмаза содержатся различные полярные функциональные группы. По этой причине на поверхности такого сорбента могут реализоваться как специфические, так и неспецифические взаимодействия, а также может наблюдаться высокая селективность сорбции полярных сорбатов.

Цель диссертационной работы Рычковой С.А. – изучение адсорбционных свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза, модифицированного различными способами, его структуры и химии поверхности и установление физико-химических закономерностей сорбции на его поверхности полярных ионогенных органических соединений, в том числе сложного химического строения.

Научная новизна работы не вызывает сомнений, автором впервые проведено изучение влияния способа модифицирования поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза на адсорбцию на нем полярных ионогенных соединений, в том числе витаминов, на его поверхности.

О достоверности и обоснованности результатов исследования, научных положений и выводов свидетельствует необходимая кратность экспериментальных измерений параметров сорбции и последующая статистическая обработка их результатов.

Диссертационная работа Рычковой С.А. имеет как **теоретическое**, так и **практическое значение**.

Материалы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, представляют интерес для учреждений, занимающихся изучением поверхностных явлений и развитием методов хроматографии, таких как Санкт-Петербургский государственный университет, Самарский государственный технический университет, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Воронежский государственный университет, Ивановский государственный университет, Московский государственный университет. Они могут быть рекомендованы к использованию в курсах лекций по физической химии, аналитической химии, адсорбции и хроматографии.

Диссертация Рычковой С.А. состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 294 источника. Работа представлена на 256 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц и 118 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность выбранной темы и выбор объектов исследования, а также применяемых экспериментальных методов, среди которых рентгеновская порошковая дифрактометрия (РД), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ИК-спектроскопия, титриметрия и адсорбционные методы (статический и динамический). Представлены научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзор литературы) работы представлены исследования, посвященные изучению закономерностей сорбции из растворов, в том числе из водно-органических растворов в системе «полярный сорбент–полярный сорбат–полярных элюент». Приведена информация о структуре и химии поверхности детонационного наноалмаза. Автором отмечается, что на сегодняшний день в литературе представлено мало работ, посвященных изучению адсорбционных свойств сорбентов на основе детонационного наноалмаза, в том числе и пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ПМДН). Известно, что установление механизма адсорбции сорбатов на тех или иных сорбентах

позволяет разрабатывать методы концентрирования и разделения на них веществ разных классов. Также автором представлены работы, посвященные сорбционным методам извлечения, концентрирования и разделения водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы. Молекулы витаминов имеют сложное химическое строение и для интерпретации их адсорбционного поведения в работе использованы тестовые сорбаты, обладающие свойствами кислот, оснований и нейтральных соединений.

Во **второй главе** (экспериментальная часть) приведены характеристики используемого оборудования, реагентов и материалов, а также объектов исследования. Описаны примененные в работе способы модифицирования поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза и методики твердофазной экстракции водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы (ПМДН, Strata Traditional C18-E, Strata-X, Strata Traditional NH₂/WAX, Strata Traditional CN, Силохроме 120, SiO₂-PVP-4 (силикагель, модифицированный поливинилпирролидоном), сверхсшитых полистиролах Purosep-200, MN-202, MN-270, активированном угле БАУ-II).

В **третьей главе** представлены результаты изучения структуры и химии поверхности ПМДН, модифицированного различными способами (обработка ПМДН кислотами или основаниями). Определены удельная поверхность исследованного сорбента и распределение пор по размерам. Оценены кислотно-основные свойства поверхности полиамфолитного сорбента. Важным выводом данной работы является то, что обработка ПМДН кислотой или основанием приводит к получению воспроизводимых данных по количеству определенных кислотных и основных групп на поверхности, а также определенных в динамическом режиме параметров удерживания сорбатов, обладающих свойствами кислот, оснований и нейтральных соединений. Это может свидетельствовать о достоверности полученных результатов и стабилизации поверхностных свойств ПМДН.

В **четвертой главе** обсуждаются физико-химические закономерности адсорбции тестовых сорбатов (производных фенола, анилина и азотсодержащих гетероциклических соединений) и витаминов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза, модифицированного

различными способами. Автором получены необычные нелинейные зависимости логарифмов факторов удерживания сорбатов от объемного содержания органического компонента в подвижной фазе (ПФ). В этой главе представлено достаточно полное исследование и анализ влияния состава и рН подвижной фазы, физико-химических свойств сорбатов, температуры колонки, влияние способа модифицирования поверхности сорбента на закономерности сорбции тестовых сорбатов. Автором установлено, что модифицирование поверхности сорбента кислотой или основанием, а также изменение состава ПФ приводит к существенным различиям адсорбционного поведения сорбатов на ПМДН, что связано с изменением вкладов специфических и неспецифических взаимодействий в адсорбцию молекул веществ. Кроме того, значительное влияние на адсорбцию полярных органических веществ оказывают рН и температура водно-органического раствора. Полученные диссертантом результаты позволяют регулировать селективность сорбции полярных ионогенных соединений на поверхности исследованного сорбента.

В пятой главе представлены результаты исследования адсорбции водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы (на основе силикагеля, сверхсшитого полистирола и углеродные адсорбенты) с использованием метода твердофазной экстракции. Определена динамическая емкость сорбентов по отношению к каждому витамину, изучено влияние природы и состава раствора на адсорбцию и десорбцию витаминов на поверхности различных сорбентов. Кроме того, автором делается заключение, что использование ПМДН перспективно не только в качестве сорбента для разделения водорастворимых витаминов, но и для их очистки и концентрирования методом твердофазной экстракции.

Диссертация хорошо оформлена с достаточным количеством рисунков, таблиц и написана грамотным языком. Основные результаты исследований достаточно полно изложены в автореферате и опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также доложены на 11 Международных и Всероссийских конференциях. Автореферат и публикации дают полное представление о новизне, объеме выполненной работы, практической значимости результатов и вкладе автора.

Анализ исследования, представленного Рычковой С.А., показывает, что в его результате автором был получен ряд новых ценных научных и практических результатов. В первую очередь, это способы обработки пористого микродисперсного детонационного наноалмаза кислотами и основаниями, которые позволяют изменять его химию поверхности, стабилизировать и регулировать его адсорбционные свойства. Кроме того, автором в работе доказана перспективность использования пористого микродисперсного детонационного наноалмаза не только в качестве сорбента для разделения водорастворимых витаминов, но и для их очистки и концентрирования методом твердофазной экстракции.

Тем не менее, по работе имеются следующие *замечания*:

1. Автор не приводит сравнения исследуемого углеродного сорбента с известным углеродным сорбентом «Гиперкарб», хотя такое сравнение может быть полезно для понимания механизма удерживания.

2. Из литературного обзора не ясно почему в работе в качестве органического компонента подвижной фазы был выбран ацетонитрил?

3. Автором в диссертационной работе не уточняется какой механизм удерживания (адсорбционный или распределительный) преобладает в изучаемой сорбционной системе.

Сделанные замечания не ставят под сомнение достоверность представленных в работе результатов и корректность сделанных выводов и поэтому не повлияли на общую положительную оценку диссертационного исследования Рычковой С.А.

Диссертационная работа Рычковой С.А. «Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе» по объему экспериментальной работы, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертация Рычковой С.А. «Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе», является законченной исследовательской работой,

выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия (Химические науки) и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в редакции от 21 апреля 2016 г., а её автор, Рычкова Светлана Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (Химические науки).

15 ноября 2016 года

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией
физико-химических основ хроматографии и
хромато-масс-спектрометрии
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН»
д.х.н. 02.00.04 – «физическая химия»,
профессор



Буряк Алексей Константинович

Почтовый адрес:

119071, Россия, г. Москва,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Федеральное
государственное бюджетное учреждение наук
«Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН»,
Лаборатория физико-химических основ
хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.
проф. **Буряк Алексей Константинович** –
д.х.н. 02.00.04 – «физическая химия».
Тел. +7 (495) 952-00-65
e-mail: AKBuryak@ipc.rssi.ru, akburyak@mail.ru