

Отзыв 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

Разработка новых способов сорбционного разделения смесей полярных органических соединений, биоактивных веществ, таких как витамины, важна по двум причинам: во-первых, с их помощью могут быть осуществлены очистка и выделение чистых веществ, во-вторых, эти способы могут быть положены в основу хроматографического анализа таких веществ. Ключевым для сорбционного способа является выбор сорбента и, если в качестве него взят новый материал, возникает потребность в определении его физико-химических свойств. В этой связи тема, рассмотренная в работе, безусловно, актуальна.

Цели и задачи, поставленные в работе, относятся к области физической химии, в достаточной мере весомы и отвечают уровню кандидатской диссертации. Новизна связана с выбором конкретной химической системы, для которой проведенные исследования не описаны в литературе. Практическая ценность заключается в применении ультрадисперсных пористых алмазов для хроматографического разделения водорастворимых витаминов, их извлечения и концентрирования.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов эксперимента (Главы 3-5), выводов, списка использованных источников и приложения. Диссертация изложена на 256 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц, 118 рисунков, список использованных источников из 296 наименований.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, посвященный описанию и анализу данных по получению и свойствам наноалмазов и их агрегатов, вариантам и режимам, использующимся в жидкостной хроматографии, методам извлечения, концентрирования и разделения витаминов на сорбентах различной природы. Глава 2 включает в себя описание объектов – наноалмазов и др. сорбентов, и многочисленных методов исследования.

В главе 3 обсуждаются результаты изучения структуры и химии поверхности пористых микродисперсных детонационных наноалмазов (ПМДН); рассматриваются варианты очистки и модификации поверхности. Титриметрически определены катионная и анионная емкости поверхности наноалмазов. Построены изотермы адсорбции красителей и пиридина из водных и ацетонитрильных растворов. Предложен способ модификации поверхности для управления адсорбцией молекул с кислотными и основными свойствами.

В главе 4 проводится изучение адсорбции наноалмазами производных фенола, анилина, пиридина и групп водо- и жирорастворимых витаминов с помощью хроматографического метода. Найденные зависимости логарифма коэффициента распределения от доли модификатора в подвижной фазе имеют редко встречающийся вид вогнутых кривых с минимумом. Автор делает предположение о природе такого поведения, связанной с изменением вкладов в адсорбцию специфических и неспецифических взаимодействий элюента с сорбатом и сорбентом. Рассматриваются корреляции между удерживанием и физико-химическими дескрипторами молекул сорбата. На основании температурных зависимостей факторов удерживания рассчитываются энтальпийные и энтропийные вклады в энергию сорбции производных фенола на ПМДН. Определяется наличие компенсационного эффекта при определенных условиях, заключающегося в равенстве изменений термодинамического потенциала в процессе сорбции различных адсорбатов. В работе также изучено влияние рН на удерживание ионогенных

алсорбатов. В результате исследования найдены условия наилучшего разделения смеси водорастворимых витаминов методом ВЭЖХ.

Пятая глава посвящена изучению процесса концентрирования витаминов на различных сорбентах из различных водно-органических сред и их последующей эффективной десорбции. Показаны преимущества ПМДН в ряде случаев концентрирования витаминов и отделения их от матрицы.

По логике представления материала и по объему проведенных исследований работа в целом является достаточно обоснованным, завершенным трудом и соответствует уровню, предъявляемому к кандидатским диссертациям.

К достоинствам работы и ее автора следует отнести в целом высокий уровень инструментальной оснащенности исследований, большой объем экспериментальной работы, достаточный уровень теоретического описания сложных систем. Проведен большой объем экспериментальной работы не только по классическому физико-химическому изучению количественных характеристик адсорбции сложных органических молекул и определению факторов, влияющих на селективность неподвижных фаз, но и по применению полученных результатов для хроматографического анализа и пробоподготовки.

К работе имеется несколько замечаний:

1. Первый вывод желательно переформулировать в следующем стиле: «На основании изучения химии ... разработана методика обработки ПМДН ...»;
2. Несмотря на обширность тем, рассмотренных в обзоре литературы, недостаточно внимания уделено теоретическим подходам и моделям, объясняющим и описывающим удерживание в жидкостной хроматографии; в этой связи авторский анализ поведения адсорбатов в сложных условиях ВЭЖХ является недостаточно глубоким, многословным и часто лишенным количественной стороны, подменяемой массой корреляционных зависимостей;

3. Встречаются смысловые опечатки: с.20, абзац 2, строка 2, у формулы электростатического члена пропущен знак «-»; с.67, формула (38) должен быть коэффициент $8\ln 2=5.545$; с.с.88-93, таблицы 13-15, в модели Фрейндлиха для показателя степени приведены значения больше 1;
4. Несколько раз в тексте главы 4 (например, с.111, табл.21 или с.112) автор делает различие между поляризуемостью и молекулярной рефракцией, рассматривая их как разные свойства молекул, что неверно;
5. На с.113, в уравнении (48) полярность и поляризуемость сорбата объединены в один символ, однако это разные физические величины: первая зависит от величины дипольного момента молекулы, а вторая от подвижности и величины ее электронного облака.

Однако сделанные замечания не умаляют достоинств сложной и интересной диссертационной работы. Диссертация выполнена на хорошем научном уровне. Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых журналах. Автореферат верно отражает содержание работы. Работа удовлетворяет требованиям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации Рычкова Светлана Александровна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

23 ноября 2016 г.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник
лаборатории сорбционных методов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Ордена Ленина и
Ордена Октябрьской революции

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского Российской академии наук»,
д.х.н. по специальностям:
02.00.02 – «аналитическая химия»,
02.00.04 – «физическая химия»

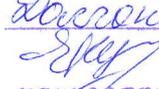


Долгоносов Анатолий Михайлович

Почтовый адрес:

119991, РФ, г. Москва, ул. Косыгина, 19,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Ордена
Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН», Лаборатория сорбционных
методов,
Долгоносов Анатолий Михайлович, д.х.н. 02.00.02 – «аналитическая химия»,
02.00.04 – «физическая химия».
Тел. +7(495)939-70-56
e-mail: amdolgo@mail.ru



Подпись руки Долгоносова Анатолия Михайловича
удостоверяю  Е.В. Куракова
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН