

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Родинкова Олега Васильевича на диссертацию Деруиш Абденнур на тему «Влияние образования гидратов на параметры удерживания аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Актуальность выбранной темы. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и особенно её обращенно-фазовый вариант благодаря своей высокой эффективности и селективности является в настоящее время наиболее востребованным методом определения самого широкого круга органических соединений, включая исключительно опасные токсиканты, маркеры различных заболеваний, индикаторы фальсификации, находящихся в различных объектах окружающей среды, пищевых продуктах, биологических средах и фармацевтических препаратах. Научно обоснованное применение ВЭЖХ для решения указанных задач невозможно без ясного понимания механизмов удерживания аналитов и процессов, происходящих с их участием в подвижной и стационарной фазе используемой хроматографической системы. В этой связи актуальность рассматриваемой диссертационной работы, посвященной исследованию влияния образования гидратов на параметры удерживания аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ, не вызывает никаких сомнений.

Степень обоснованности положений, выводов и рекомендаций. В своей работе Деруиш Абденнур указал на 4 объективные причины, по которым прямое хроматографическое или масс-спектрометрическое обнаружение гидратов органических соединений является сложным или даже невозможным (С. 64, здесь и далее приведена нумерация страниц русскоязычного перевода). Однако, несмотря на это в работе косвенно подтверждено образование гидратированных форм аналитов в водных

растворах с помощью нового метода рекуррентной аппроксимации параметров удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Другим важным косвенным доказательством обратимого образования гидратов является обнаруженное в работе изменение отношения оптических плотностей детектируемых соединений при различных длинах волн электромагнитного излучения в области высокого содержания воды в элюенте.

В обоснование выводов и рекомендаций диссертационной работы автором положены обширные экспериментальные данные по удерживанию нескольких десятков органических соединений различной природы из водно-метанольных и водно-ацетонитрильных подвижных жидких фаз – наиболее распространенных в ОФ ВЭЖХ. Положения, вынесенные на защиту, соответствуют содержанию проведенных исследований, успешно защищены и гармонируют с результатами работы.

Достоверность результатов. Достоверность результатов работы подтверждена применением современного серийно выпускаемого хроматографического и масс-спектрометрического оборудования, научно обоснованной статистической обработкой полученных экспериментальных данных и их критическим анализом. Полученные результаты работы нашли отражение в 11 статьях, опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в международных наукометрических базах, и, следовательно, прошли неоднократную независимую экспертную оценку со стороны ведущих химиков-аналитиков. Работа прошла апробацию на пяти Всероссийских конференциях, в том числе с международным участием. Название работы полностью её содержанию, а содержание – паспорту научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Научная новизна. В работе проведена чёткая граница между собственными исследованиями автора и исследованиями предшественников, благодаря чему определить научную новизну диссертационной работы Деруиша Абденнура не представляло особого труда. До недавнего времени исследователи практически не придавали никакого значения возможному

образованию гидратов определяемых веществ в подвижной фазе и влиянию образования этих гидратов на параметры удерживания аналитов. Как справедливо указано в работе, коэффициенты в уравнениях, описывающих закономерности удерживания аналитов в ОФ ВЭЖХ в большинстве случаев были получены эмпирически и не имеют осмысленной интерпретации (С. 22, 24). Сам же автор дает физическое объяснение отклонениям от известных закономерностей за счет образования в подвижной фазе гидратов удерживаемых аналитов. Использование рекуррентной аппроксимации параметров удерживания, предложенной недавно научным руководителем, позволило диссертанту значительно повысить достоверность выявления процесса возможной гидратации аналитов, поскольку для этого требуются не исправленные, а абсолютные времена удерживания аналитов, и тем самым отсутствует необходимость в определении «мертвого времени».

В диссертационной работе Деруиша Абденнура впервые установлен характер влияния гидрофобности аналитов на зависимость их индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ от содержания органического компонента в элюенте, экспериментально подтверждена гидратация аналитов в случае водно-метанольных элюентов, предложена в качестве характеристики полярности элюента величина (dRI/dC) (где RI – индекс удерживания аналита, а C – концентрация органического компонента в элюенте). Выдвинуто не очевидное, но доказанное в работе представление о том, что большинство аномалий в удерживании сорбатов при низких концентрациях органического компонента в элюенте происходит не вследствие различий в механизмах удерживания, как считалось ранее а за счет изменения химической природы сорбатов в результате их взаимодействия с компонентами элюента.

Замечания и вопросы по существу работы

Замечания не имеют принципиального характера и не влияют на положительное заключение о диссертации.

1. В работе нет обоснования выбора диапазонов содержаний метанола в подвижной фазе при проведении исследований. В одних случаях этот диапазон составлял от 50 до 85 % (С. 71, 75, 81), а в других нижняя граница диапазона простиралась до 30 % (С. 109–111, 118, 119).

2. На основании каких критериев выбиралась величина ΔC в используемых рекуррентных соотношениях? Как эта величина влияет на установленные в работе закономерности?

Заключение. Диссертация Деруиш Абденнур на тему: «Влияние образования гидратов на параметры удерживания аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Деруиш Абденнур заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, профессор,
профессор СПбГУ

Родинков О.В.

09.10.2024

