

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Волчек Викторией Викторовной «Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.2. Аналитическая химия (химические науки)

В последние годы все больший интерес представляет вещественный анализ различных объектов, так как химическая форма нахождения тех или иных элементов очень сильно влияет на реакционную способность, токсичность, каталитическую активность и другие свойства соединений. Одним из важных направлений является разработка подходов для разделения и идентификации индивидуальных соединений в многокомпонентных смесях, особенно для изучения состава сложных многокомпонентных смесей неорганических комплексов в растворах. При этом целесообразно использовать гибридные методы исследования, сочетающие разделение компонентов смеси при помощи современных инструментальных методов, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ), и идентификацию соединений с использованием ультрафиолетового (УФ) детектирования, а также масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) или ионизацией электрораспылением (ЭСИ-МС). Наиболее широко такие методы используются для анализа природных и биологических объектов и технологических растворов. Примеры использования гибридных методов для вещественного анализа смесей комплексных соединений немногочисленны. В связи с этим диссертационная работа Волчек В.В., посвященная применению гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксиметаллатов в растворах, безусловно является актуальной.

В диссертационной работе предложен комплексный подход для исследования состава полиядерных комплексов переходных металлов в растворах с применением гибридных методов анализа на основе сочетания КЗЭ и ВЭЖХ с элемент- и масс-селективными детекторами; проведена оптимизация разделения полиядерных гидроксокомплексов родия(III) методами КЗЭ и ВЭЖХ, идентификация отдельных комплексов на основе электронных спектров поглощения и значений электрофоретической подвижности; исследован состав полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах методами ВЭЖХ-ЭСИ-МС и ВЭЖХ-ИСП-МС. Несомненным достоинством работы является развитие методологии исследования состава сложных многокомпонентных смесей неорганических комплексов на примере изученных соединений с идентификацией компонентов при отсутствии индивидуальных соединений, основанной на применении гибридных методов анализа, которая может быть использована для изучения состава других смесей неорганических соединений различной природы.

Диссертантом выполнена большая по объему работа, которая отличается тщательностью и обстоятельным анализом полученных результатов, аккуратностью и грамотностью изложения. Результаты диссертационной работы Волчек В. В. представлены в 6 статьях в рецензируемых российских (1) и международных (5) журналах и апробированы на Российских и международных конференциях.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических методов исследования: ВЭЖХ-УФ, КЗЭ-УФ, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

По содержанию автореферата диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Не указана концентрация анализируемых образцов комплексов. В методе капиллярного электрофореза для предотвращения дополнительного уширения пиков суммарная концентрация всех веществ в пробе (в том числе, и хлорной кислоты) должна быть ниже концентрации фонового электролита, по крайней мере, в 5-10 раз.
2. Наблюдается ли зависимость относительных площадей электрофоретических и хроматографических пиков от концентрации анализируемых образцов полиядерных комплексов родия(III) и от времени выдерживания проб? Устойчив ли раствор, полученный растворением комплексов гидроксородиатов(III) стронция в 0.1 М хлорной кислоты, во времени? Как его готовили: один раз или каждый раз перед непосредственным анализом проб методами капиллярного зонного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии?
3. На каких экспериментальных данных основан вывод о сохранении степени полимеризации в аквагидроксикомплексах родия(III) при растворении в 0.1 М хлорной кислоте?
4. Почему при расчете радиуса гидратированного иона с учетом электрофоретической подвижности в уравнении (2) не учитывается скорость электроосмотического потока? В кислой среде электроосмотический поток невысокий, но не нулевой и может достигать 20-30 % от электрофоретических подвижностей комплексов, приведенных в табл. 2.
5. Разбавлялись ли пробы фоновым электролитом или элюентом перед анализом методами капиллярного зонного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии? Если это не выполнялось, то разделение и даже порядок пиков может существенно меняться при изменении концентрации аналитов в пробах и объема вводимой пробы. Кроме того, если pH проб существенно отличается от pH фонового электролита, то в процессе электрофоретического разделения происходит изменение скорости электроосмотического потока и оценить его вклад в измеряемую подвижность ионов проблематично. Чтобы избежать этого, pH проб либо доводится до значения pH фонового электролита, либо пробы разбавляются фоновым электролитом в 10-100 раз.
6. Какая температура использовалась при ИСП-МС детектировании и не может ли происходить изменение состава комплексов в процессе детектирования относительно исходной пробы?
7. В общей формуле полиядерных комплексов родия(III) в тексте и в подписи к рис. 1, на наш взгляд, можно было бы использовать не обозначения m и z для гидроксильных групп и молекул воды, а выразить их через число атомов родия, так как m и z не могут принимать любые значения, т.е. $[\text{Rh}_y(\text{OH})_{2y-2}(\text{H}_2\text{O})_{2y+4}]^{y+2}$ вместо $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не снижают ценности диссертации. Диссертация Волчек В.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача - предложен комплексный подход для исследования состава полиядерных комплексов переходных металлов в растворах с применением гибридных методов на основе сочетания капиллярного зонного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии с элемент- и масс-селективными

детекторами, имеющая существенное значение для развития вещественного анализа многокомпонентных смесей комплексов металлов.

По актуальности, новизне и практической значимости работа Волчек В.В. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор, Волчек В.В., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки).

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
молекулярной спектроскопии и анализа
Института химии и химической
технологии СО РАН –
обособленного подразделения ФГБНУ
"Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр
Сибирского отделения РАН"

Сурсякова Виктория Викторовна

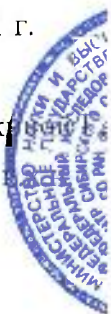
Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
молекулярной спектроскопии и анализа
Института химии и химической
технологии СО РАН –
обособленного подразделения ФГБНУ
"Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр
Сибирского отделения РАН"

Бурмакина Галина Вениаминовна

660036 Россия, г. Красноярск, Академгородок, д.50, стр. 24, ИХХТ СО РАН
Тел. 8(391) 290-72-61, 8(391) 205-19-54; e-mail: viktorija_vs@list.ru, bgv@icct.ru

Дата составления отзыва 30.09.2021 г.

Подписи Сурсяковой В.В. и Бурмакиной Г.В.
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН,



Ю.Н. Зайцева