

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Креховой Фирузы Миратовны «Эвтектические растворители как экстрагенты и среда для дериватизации в анализе пищевых продуктов и биологических жидкостей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

В современной аналитической химии ведется активная работа по разработке новых методик разделения и концентрирования, позволяющих ускорить процедуру анализа, а также повысить его чувствительность и селективность при анализе объектов со сложным составом (например, пищевые продукты и биологические жидкости). Одним из эффективных методов разделения и концентрирования является жидкостная микроэкстракция (ЖМЭ), а поиск и изучение новых избирательных и экологически безопасных экстракционных систем для ЖМЭ является актуальной задачей. Так, в настоящее время активно изучается новый тип растворителей – эвтектические растворители (ЭР). Благодаря низкой летучести, нетоксичности, возможности получения в лаборатории, и, главное, регулированию экстракционных свойств при изменении природы прекурсоров и их соотношения, ЭР стали привлекательным инструментом ЖМЭ. В перспективе ожидается, что использование ЭР в ЖМЭ позволит сократить время пробоподготовки, снизить расход реагентов и стоимость анализа, облегчить автоматизацию и повысить экологическую безопасность пробоподготовки и анализа. Таким образом, поскольку работа соискателя посвящена созданию, изучению и применению новых подходов использования ЭР в анализе объектов сложного состава с использованием ЖМЭ, данная диссертационная работа является крайне **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что показана возможность *in situ* синтеза ЭР на основе жирных кислот, получаемых в результате щелочного гидролиза жиров, входящих в состав анализируемых объектов. Также предложен подход, позволяющий сократить расход прекурсоров и исключить стадию центрифугирования для разделения фаз при экстракции, и основанный на *in situ* образовании ЭР на мембране, предварительно импрегнированной одним из прекурсоров ЭР. Эффективность применения обоих подходов успешно показана на примере ЖМЭ неполярных аналитов из молока и арахисовой пасты. Наконец, соискателем предложен красивый подход одновременного использования ЭР

в качестве экстрагента и реагента для дериватизации аналита. На практике данный подход реализован на примере спектрофотометрического определения сульфаниламидов и мочевины после образования окрашенных оснований Шиффа данных соединений при взаимодействии с компонентами ЭР на основе тимола и 4-(диметиламино)бензальдегида/ванилина. В целом, работа вносит значимый вклад в развитие теории и практики разделения и концентрирования в аналитической химии.

На основании выполненных исследований предложены новые микроэкстракционные системы на основе ЭР и разработаны методики определения различных веществ (ПАУ и хлорорганических пестицидов, сульфаниламидов и мочевины) в объектах со сложным составом (продукты питания и биологические жидкости), что подтверждает **практическую значимость** диссертационной работы. Так, соискателем впервые разработана автоматизированная гидравлическая схема для проведения микроэкстракции с применением ЭР и с последующим спектрофотометрическим анализом. Данную систему использовали для определения сульфаниламидов в моче, и разработка подобных систем является крайне перспективным направлением для внедрения терапевтического лекарственного мониторинга и персонализированной медицины в лечебную практику. Также предложен методический подход для дополнительной миниатюризации ЖМЭ с применением мембран импрегнированных ЭР; для данной системы получен патент на изобретение (№ 2774814). Наконец, для всех разработанных методик анализа проведена оценка индекса экологичности и доказано, что предложенные экстракционные системы являются экологически безопасными, в том числе благодаря использованию терпеноидов и жирных кислот природного происхождения.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных на их основе выводов не вызывают сомнений, что подтверждается применением современных и разнообразных методов исследования, единообразием средств измерений, а также согласованностью между полученными результатами и литературными данными. Стоит отдельно отметить внимательный учет соискателем всевозможных побочных процессов, которые могут протекать во время пробоподготовки реальных объектов, и влиять на полноту экстрагирования аналита.

Диссертация изложена на 130 страницах и имеет следующие разделы: введение с краткой информацией о диссертационной работе; обзор литературы по микроэкстракции и ЭР; описание материалов и методов,

использованных в работе; описание и обсуждение основных результатов собственных исследований соискателя; выводы; список использованной литературы; приложение (информация о дипломах и патентах соискателя).

Диссертация написана корректно, аккуратно оформлена и позволяет полностью оценить весь спектр решаемых соискателем задач. Экспериментальные результаты соискателя полно и грамотно обсуждены с привлечением специальных знаний из аналитической химии и других областей химии. Приведенная информация позволяет полностью воспроизвести полученные результаты. Цели и задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью. Выводы по работе полностью соответствуют цели и решаемым задачам.

Результаты исследований Креховой Фирузы Миратовны прошли широкую апробацию. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, и 9 тезисов докладов. Основные положения, выводы и рекомендации прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях.

По автореферату и диссертации имеются замечания и вопросы:

1. Поскольку фаза чистых жирных кислот также может быть использована для экстракции ПАУ, то в эксперименте по сравнению экстрагирующей способности ЭР с его прекурсором (ментолом) (рис. 33 диссертации) явно недостает сравнения с результатами для фазы чистых жирных кислот.

2. В работе доказано образование смеси тимола и жирных кислот (рис. 41) и образования водородной связи (рис. 42) при *in situ* синтезе ЭР на мембране для ЖМЭ. Однако остается не ясным количественный состав полученной смеси и, например, соответствует ли он ЭР с соотношением реагентов, оптимальным для проведения экстракции (1:1) (рис. 40).

3. В диссертации утверждается, что «ЖМЭ с применением мембран позволяет сократить расход экстрагентов (миниатюризация) и повысить селективность, т. к. мембраны могут ограничивать массоперенос макромолекул в фазу экстрагента». Следует привести собственные или литературные данные, подтверждающие возможность повышения селективности.

4. В работе показано, что любая концентрация NaOH в диапазоне 0.5–4.0 М обеспечивает полноту выделения пестицидов (рис. 45) в методике

анализа, основанной на *in situ* образовании ЭР на мембране. Следует пояснить выбор 3 М раствора NaOH для конечной методики.

5. Имеются расхождения в описании результатов ДСК фаз ЭР, жирных кислот и ментола в автореферате (стр. 9) и диссертации (рис. 25, стр. 61). Также следует перепроверить подписи к кривым на рисунке 25 диссертации – они явно перепутаны.

6. Технические замечания к диссертации:

а. Описание технических деталей дополнительных процедур следовало также поместить во вторую главу (например, методику определения ПАУ независимым методом).

б. В подписи к рисунку 55 (стр. 92) следовало уточнить, что изучено влияние концентрации добавки соляной кислоты на оптическую плотность экстракта, а не конечной концентрации в экстракте.

7. Технические замечания к автореферату:

а. Легенда рисунка 16 не полная.

б. В автореферате не хватает формулы расчета коэффициента синергизма и поэтому не ясно, откуда берется привязка к нулю как к точке отсчета.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой логически обоснованное и разностороннее исследование, описанное четким и понятным научным языком. Результаты базируются на достаточном количестве экспериментальных данных и их обсуждение проведено на высоком научном уровне. Работа является завершенным научным исследованием в рамках поставленных целей и задач работы. Автореферат полностью отражает основное содержание работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Диссертация Креховой Фирузы Миратовны «Эвтектические растворители как экстрагенты и среда для дериватизации в анализе пищевых продуктов и биологических жидкостей» соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертационная работа является законченной научно-

квалификационной работой, в которой содержится решение задач, имеющих значение для развития жидкостной микроэкстракции, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доцент кафедры общей и неорганической химии

Института химии СГУ имени Н.Г. Чернышевского,

кандидат химических наук (специальности:

02.00.02 – аналитическая химия, 02.00.04 –

физическая химия),

Маркин Алексей Викторович

Маркин А.В.

04 декабря 2023 г.

Почтовый адрес:

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского",
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, стр. 83, Институт химии

Телефон:

+7 (8452) 516411

Электронная почта:

av_markin@mail.ru

