

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора Гармонова Сергея Юрьевича на докторскую диссертацию Шишова Андрея Юрьевича на тему: «Эвтектические растворители в методах жидкостной микроэкстракции», представленной в диссертационный совет Д 24.2.392.03 по химическим наукам на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Актуальность темы диссертационной работы. Одним из актуальных и перспективных направлений развития методов концентрирования в аналитической химии является обращение к современным возможностям новых эффективных экологически безопасных растворителей. К их числу можно отнести эвтектические растворители (ЭР) с низкой летучестью и хорошей биоразлагаемостью, открывающие новые возможности для жидкостной микроэкстракции (ЖМЭ) при извлечении и концентрировании разнообразных по свойствам соединений из сложных матриц. Несмотря на интенсивные исследования в этой области в мире, весьма актуальным остается установление общих закономерностей для обоснованного выбора ЭР в зависимости от природы аналитов, матричных компонентов объектов анализа и применяемых последующих методов для определения извлеченных веществ. При этом наблюдается все более возрастающий интерес к миниатюрным и экономичным методам концентрирования аналитов в сочетании с чувствительными и доступными методами их определения. Актуальной является и проблема автоматизации анализа при объединении в одной системе всех этапов пробоподготовки, подходов для повышения прецизионности и экспрессности анализа, а также понижения расхода реагентов. Несомненно, в этом плане современным трендом в области автоматизации анализа является проведение ЖМЭ на принципах проточных методов с использованием ЭР, поскольку проточные методы являются универсальным инструментом для автоматизации и миниатюризации пробоподготовки.

В связи с вышесказанным разработка научно-методических основ и подходов к микроэкстракционному извлечению, концентрированию и определению различных по свойствам соединений в объектах со сложной матрицей с применением эвтектических растворителей, а также выбор при этом компонентов экстракционных систем для решения конкретных аналитических задач определяют **высокую актуальность и важность** диссертационной работы Шишова А.Ю.

Актуальность выполненных исследований также подтверждается присуждением автору премии Научного совета РАН по аналитической химии (2022 г.), медали РАН для молодых ученых (2019 г.), премии Президента Российской Федерации в области науки и инноваций (2022 г.), молодежной премии Правительства Санкт-Петербурга (2022 г.), а также поддержкой исследований в этом направлении со стороны Фонда президентских грантов и Российского научного фонда.

Новизна исследования и полученных результатов. Основные достижения диссертанта, определяющие их новизну, состоят в том, что комплексно была изучена стабильность ЭР на основе четверичных аммониевых солей, фенола, одноосновных и многоосновных карбоновых кислот, а также терпеноидов при контакте с водной фазой, что позволило обосновать особенности их применения в ЖМЭ в качестве экстрагентов и растворителей-диспергаторов. На основании этого предложена классификация ЭР по критерию их стабильности при контакте с водной фазой, имеющая важное практическое значение. Важным результатом при этом явилась разработка новых способов микроэкстракционного концентрирования, основанных на разрушении ЭР при контакте с водной или органической фазой, а также на принципах диспергирования экстрагента в присутствии гидрофильных ЭР. Это позволило обеспечить возможность повышения эффективности массопереноса и устранить влияние растворителей-диспергаторов.

Другим немаловажным достижением в диссертации является разработка комплекса подходов, основанных на непосредственном образовании ЭР в процессе дисперсионной ЖМЭ. Оригинально, что матричные соединения (жирные кислоты) и сами аналиты могут выступать в качестве компонентов для образования ЭР с природными терпеноидами и хлоридом холина в растворах пробы, так и на инертных мембранах. Это позволило значительно увеличить селективность ЖМЭ, повысить экспрессность анализа и снизить расход экстрагентов.

В диссертационной работе расширено применение ЭР в ЖМЭ не только в качестве экстрагентов, но и как среды для дериватизации полярных соединений для последующего извлечения их производных. Одной из отличительных особенностей предложенного подхода стала демонстрация возможности повышения эффективности и селективности массопереноса аналитов в фазу гидрофильных и гидрофобных ЭР за счет реакций комплексообразования с компонентами ЭР.

Диссертантом в рамках представленного исследования изучена возможность применения воды как прекурсора для образования трехкомпонентных ЭР, а также показана их преимущество перед двухкомпонентными при извлечении ионов металлов. Примечательно, что в итоге сформированы общие рекомендации для приготовления трёхкомпонентных ЭР на основе холина хлорида и карбоновых кислот и убедительно показаны их экстракционные возможности.

Важным результатом также является разработка новых способов автоматизированной реакционной ЖМЭ полярных аналитов в ЭР на основе проточных методов, которые позволили снизить трудозатраты и повысить прецизионность анализа. При этом реализована универсальная гидравлическая схема при использовании комплексообразования ионов свинца и хрома (VI) с компонентами ЭР и последующем их определении методом ААС и спектрофотометрии.

Полученные диссертантом результаты убедительно свидетельствуют о том, что поставленные задачи были успешно решены.

Практическая значимость работы определяется тем, что в диссертации автором разработана обширная научно-методическая база применения ЭР для извлечения, концентрирования и определения аналитов в объектах со

сложной матрицей, открывающий новые возможности для реализации более эффективного и селективного химического анализа.

Выявлены и обоснованы новые области применения комбинаций разработанных способов ЖМЭ с ВЭЖХ с фотометрическим, флуориметрическим и масс-спектрометрическим детектированием, спектрофотометрией, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрией, инверсионной вольт-амперометрией.

Разработан комплекс экспрессных способов высокочувствительного и селективного определения антибактериальных, гормональных, нестероидных противовоспалительных лекарственных средств, фенола и его производных, мышьяка, металлов в различных объектах (пищевые продукты, биологические объекты, лекарственные препараты).

Предложенные в диссертации методические подходы могут быть использованы для контроля качества этих объектов, экологического мониторинга, а также рекомендованы для использования в аналитических лабораториях соответствующего профиля и химико-токсикологического анализа.

Результаты внедрения подтверждены патентом и актами внедрения от компании ООО «Петроаналитика» и Военно-медицинской академии имени С.М. Кирова.

Объём и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, описания материалов и методов, результатов собственных исследований, их обсуждения, выводов, списка литературы, включающего 306 источников. Работа изложена на 356 страницах машинописного текста, иллюстрирована 87 рисунками и 50 таблицами. Приведенные в работе сведения позволяют детально воспроизвести полученные результаты. Материал структурирован в соответствии с этапами выполненной работы; экспериментальные данные подробно обсуждены, заключения аргументированы и обоснованы.

Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации и полученные в ней результаты.

В *первой главе* представлен подробный и критический обзор литературных данных, рассмотрены и обобщены современные достижения в области разработки и исследований ЭР. В диссертационной работе тщательно изложены методы исследования и техника эксперимента (*глава 2*). Подробно описаны применённые автором исходные реактивы, материалы, на высоком профессиональном уровне описаны аппаратура и техника измерений. В *третьей главе* представлено изучение процессов взаимодействия воды с ЭР и подтверждения их стабильности с использованием ИК-спектроскопии и оценены физико-химические свойства (кинематическая вязкость, плотность). На основании этих исследований была предложена их новая классификация, позволяющая обоснованно выбирать конкретные ЭР при реализации процессов жидкостной микроэкстракции. В *четвертой главе* реализована дисперсионная ЖМЭ с применением гидрофильных ЭР в качестве растворителей-диспергаторов. При этом предложенный способ исключает необходимость использования полярных органических рас-

творителей-диспергаторов. В *пятой главе* описаны подходы, основанные на непосредственном образовании гидрофобных ЭР в процессе пробоподготовки. При этом как аналиты, так и компоненты матрицы пробы могут выступать в качестве прекурсоров ЭР. В *шестой главе* показаны новые возможности ЭР для реакционной ЖМЭ, основанной на взаимодействии компонентов ЭР с выделяемыми аналитами. Исследованы процессы комплексообразования для извлечения ионов металлов (Co, Cu, Fe, Pb, и Zn) из жидких проб (растительные масла) с применением гидрофильных и квазигидрофобных ЭР. *Глава 7* посвящена автоматизации ЖМЭ на принципах проточных методов с применением ЭР. Для этого разработана универсальная гидравлическая схема, позволяющая автоматизировать реакционную ЖМЭ при комплексообразовании аналитов с компонентами ЭР. В *главе 8* обобщены рекомендации по выбору прекурсоров для приготовления ЭР.

Достоверность результатов диссертации подтверждена применением современных методов исследования (ВЭЖХ со спектрофотометрическим, флуоресцентным и масс-спектральным детектированием, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализ, инверсионная вольтамперометрия, электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, проточный анализ с фотометрическим детектированием), приведенным большим набором статистических экспериментальных данных, а также согласованностью полученных результатов между собой и с данными литературы. Для статистической обработки результатов были использованы современные программные средства Excel и Origin.

Представленные в диссертационной работе результаты исследований прошли широкую апробацию на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 21 публикации в ведущих рецензируемых научных журналах журналах, рекомендуемых ВАК и получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, научные статьи, опубликованные соискателем, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации.

Замечания по содержанию и оформлению работы. Возражений принципиального характера к диссертационной работе не имеется. Однако к числу замечаний и пожеланий можно отнести следующее:

1. Какие необходимо учитывать рекомендации по потенциальному мешающему влиянию компонентов экстракционных систем на основе эвтектических растворителей при определении извлеченных аналитов хроматографическими и спектральными методами?

2. При оценке правильности методик (стр. 179, 181, 193, 216) используемые независимые методы были заимствованы из литературы или разработаны автором?

3. Поскольку в диссертационной работе разработаны разнообразные способы жидкостной микроэкстракции, которые весьма перспективны для дальнейшего внедрения в практику анализа, то хотелось бы видеть оценку интерфе-

рирующего влияния метаболитов лекарственных веществ, которые способны оказать влияние на результаты определений.

4. В главе 2 необходимо было более детально описать происхождение и данные реальных образцов пищевых продуктов, лекарственных средств и биологических жидкостей, дозы и способы введения лекарственных препаратов (стр. 95). Для используемых реактивов необходимо указание их квалификации или степени чистоты (стр. 89-91).

5. Для расчетных формул следовало привести их нумерацию, в ряде случаев рисунки содержат громоздкие подписи сразу к нескольким иллюстрациям (например, на стр. 191), что затрудняет их восприятие и анализ.

6. В диссертации встречаются неудачно сформулированные выражения и опечатки, а также единичные отклонения от правил оформления.

Следует при этом подчеркнуть, что сделанные замечания никоим образом не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Шишова А.Ю. и не снижают ее научной и прикладной значимости.

Таким образом, диссертационная работа Шишова Андрея Юрьевича вносит значительный вклад в развитие экстракционных методов разделения и концентрирования при использовании эвтектических растворителей. При этом диссертация Шишова А.Ю. является законченной научно-квалификационной работой, которая полностью соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Шишов Андрей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент

Профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, доктор химических наук, профессор, почетный работник науки и высоких технологий Российской Федерации



Гармонов Сергей Юрьевич

420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

Тел.: 8(843) 231-89-10

E-mail: GarmonovSYu@com.knitu.ru



Подпись *Гармонова СВ*

удостоверяю.
специалист по кадрам 1 категории
в области кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

И.А. Храмова

« 10 » 02 2025 г.