

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета **Ермакова Сергея Сергеевича** на диссертацию **Тимофеевой Ирины Игоревны** на тему «Новые способы микроэкстракционного концентрирования ксенобиотиков для их определения в пищевых продуктах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Актуальность работы. Контроль качества пищевых продуктов играет важную роль для защиты здоровья потребителей и обеспечения их безопасной продукцией. Постоянно возрастающая потребность в таком контроле вызывает необходимость разработки высокоэффективных и доступных методов химического анализа пищевых продуктов. Важным этапом химического анализа является предварительная подготовка пробы, которая чаще всего включает разделение и концентрирование целевых аналитов из сложных матриц пищевых продуктов. Как правило, пробоподготовка – наиболее трудоемкий и зачастую лимитирующий этап анализа, который влияет на точность получаемых результатов. В свою очередь, к методам разделения и концентрирования предъявляют ряд требований, связанных с повышением их производительности, миниатюризацией, экологичностью, возможностью сочетания с физико-химическими методами анализа. Новые возможности для химического анализа пищевых продуктов открывают методы микроэкстракции, обеспечивающие быстрый массоперенос и высокую скорость установления межфазного равновесия при минимальных расходах экстрагентов. В этом направлении актуальной задачей является разработка избирательных и надежных методов микроэкстракции, в том числе предполагающих применение новых безопасных экстракционных систем и материалов (сорбентов). При этом существует потребность в решении задачи автоматизации микроэкстракционных методов, которая позволяет увеличить производительность анализа и снизить трудозатраты, обеспечить высокую воспроизводимость результатов.

Таким образом, **цель диссертационной работы**, сформулированная автором как «разработка новых подходов к микроэкстракционному выделению и концентрированию ксенобиотиков с применением наноматериалов и растворителей последнего поколения для определения целевых аналитов в жидких и твердофазных пробах пищевых продуктов спектральными и хроматографическими методами», безусловно является актуальной. В число **задач работы** логично включены:

- изучение возможности селективного извлечения летучих веществ из жидких и твердофазных проб методами статической и динамической парофазной микроэкстракции на ферромагнитных наночастицах;

- выявление возможности применения гидрофобных карбоновых кислот в качестве экстрагентов с «переключаемой гидрофильностью» для реализации мембранной микроэкстракции органических веществ (способных к ионизации) из суспендированных проб;

- изучить механизм микроэкстракционного извлечения полярных органических аналитов из твердофазных матриц пищевых продуктов в эвтектический растворитель на основе четвертичной соли аммония и спирта, образованный *in situ* в процессе пробоподготовки;

- предложить механизм микроэкстракционного выделения аналитов, способных к ионизации, в эвтектический растворитель на основе карбоновых кислот и природных терпеноидов;

- разработать новую экстракционную систему на основе первичного амина и карбоновой кислоты для мицеллярной микроэкстракции полярных органических аналитов из суспендированных проб;

- предложить новую экстракционную систему на основе гидрофобной карбоновой кислоты и её соли для мицеллярной микроэкстракции неполярных органических аналитов;

- обосновать возможность применения природного терпеноида (ментола) в качестве «зеленого» экстрагента для выполнения дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции из жидких проб без введения растворителя диспергатора;

- предложить способ удаления диспергатора (органического растворителя) из экстракционной системы в процессе дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, основанный на фазовом переходе диспергатора (жидкость – газ) при нагревании;

- разработать гидравлические схемы для автоматизации методов жидкостной микроэкстракции на принципах проточных методов;

- подтвердить аналитические возможности разработанных подходов на примерах химического анализа реальных объектов (продуктов растительного и животного происхождения, биологически активных добавок, алкогольных и безалкогольных напитков).

Научная новизна работы. Автор работы –Тимофеева И.И.– формулирует актуальность достаточно кратко, связывая ее с формулировкой цели: «разработка принципиально новых подходов для миниатюризации и автоматизации экстракционных методов, основанных на применении новых экстракционных систем и материалов, и предназначенных для химического анализа пищевых

продуктов». Далее автор подробно расшифровывает и обосновывает какие новые материалы и подходы впервые применены в диссертационной работе и составляют ее научную новизну.

К ним относятся:

Впервые изучена и обоснована возможность применения ферромагнитных наночастиц в парофазной микроэкстракции для выделения летучих веществ из жидких и твердофазных проб пищевых продуктов.

Впервые предложены «зеленые» экстракционные системы на основе природных терпеноидов для реализации экспрессной ДЖЖМЭ органических веществ.

Для удаления диспергатора (органического растворителя) из экстракционной системы в процессе ДЖЖМЭ впервые предложен способ, основанный на фазовом переходе диспергатора: жидкость – газ при нагревании.

Впервые разработан новый способ мембранной микроэкстракции, основанный на извлечении целевых аналитов из водной фазы (в том числе из суспензий) в гидрофобные мембраны, импрегнированные карбоновыми кислотами.

Впервые предложен новый способ ДЖЖМЭ, основанный на диспергировании фазы ЭР углекислым газом, который образуется in-situ в результате химической реакции.

Для выделения полярных органических аналитов из твердофазной матрицы продукта животного происхождения впервые предложен способ микроэкстракции, основанный на in-situ образовании ЭР при нагревании его прекурсоров (четвертичной соли аммония и высшего спирта) непосредственно в смеси с пробой. Разработанный способ позволил увеличить степень выделения целевых аналитов из твердофазных проб.

Для автоматизированного извлечения и концентрирования ксенобиотиков методами дисперсионной жидкостно-жидкостной, гомогенной жидкостной и мицеллярной микроэкстракции разработаны новые гидравлические схемы, обеспечивающие возможность повышения прецизионности и производительности химического анализа пищевых продуктов.

Теоретическая и практическая значимость диссертации Тимофеевой И.И. определяется развитием микроэкстракционных и проточных методов: предложен комплекс новых способов и подходов, основанных на принципах жидкостной и парофазной микроэкстракции и проточных методов, обеспечивающих миниатюризацию и автоматизацию химического анализа жидких и твердофазных пищевых продуктов. Предложены и изучены новые экстракционные системы для

реализации различных вариантов жидкостно-жидкостной микроэкстракции (мембранной, мицеллярной и ДЖЖМЭ), отвечающие принципам «зеленой» аналитической химии. В качестве эффективных сорбентов для статической и динамической парофазной микроэкстракции летучих аналитов предложены ферромагнитные наноматериалы. **Выносимые на защиту положения** полностью отражают содержание работы и согласованы с выводами и полученными результатами. Характеристикой **достоверности результатов**, можно считать приведенные метрологические характеристики разработанных методик и схем проведения измерений, подтверждение результатов методом введено-найденно и независимыми методами анализа. **Обоснованность результатов работы** подтверждается подробным описанием выполненных измерений и расчетов на всех этапах, а также анализом и предотвращением возможных ошибок.

Результаты работы опубликованы в 19 статьях в представительных международных и российских журналах, индексируемых в базах РИНЦ, Web of Science и Scopus, а ее **апробацию** подтверждают тезисы 19 сообщений на различных конференциях. Полученные результаты работы вполне могут быть рекомендованы в качестве иллюстративного материала в учебных пособиях для студентов в курсе физико-химических методов анализа.

Структура и объем диссертации. Диссертация представлена на 205 страницах печатного текста и включает оглавление, список сокращений и условных обозначений, введение, основную часть из 6 глав, заключение, благодарности и список литературы, включающий 207 источников. Диссертация иллюстрирована 26 таблицами и 60 рисунками.

Кроме того, необходимо отметить, что русско- и англоязычные варианты текста диссертационной работы полностью соответствуют друг другу.

Диссертационная работа полностью **соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия**, поскольку ее задачей является молекулярный анализ органических соединений. Работа отвечает следующим классификационным пунктам: методы химического анализа (физико-химические методы, п. 2), методическое обеспечение химического анализа (п. 4), анализ органических веществ и материалов (п. 10), анализ пищевых продуктов (п.13).

Последний раздел отзыва традиционно содержит **вопросы, комментарии, замечания и пожелания**, число которых, учитывая новизну полученных результатов, невелико.

1. Автор диссертационного исследования в некоторых случаях, при обсуждении результатов излишне краток. Так, например, при обсуждении взаимодействия аналитов с наночастицами, использующимися для извлечения и концентрирования определяемых веществ (стр. 81), автор

говорит о корреляции силы взаимодействия с константами устойчивости соответствующих комплексных соединений. Однако, учитывая разнообразный состав наночастиц (оксиды одного или двух тяжелых металлов) и различную химическую природу аналитов, этот вопрос требует более подробного обсуждения.

2. Разработанные методики и схемы измерений проиллюстрированы большим количеством определений аналитов в реальных объектах, подтвержденных независимыми методами, и методом введено-найденно, приведены пределы обнаружения и другие метрологические характеристики, что служит украшением работы. Однако практически во всех случаях отсутствует сравнение найденных значений с нормативными величинами, такими, как, например, ПДК для данного аналита в анализируемом объекте. Это существенно снижает впечатление от полученных результатов.

Перечисленные замечания не следует относить к критическим, и они ни сколько хорошее общее впечатление от диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Тимофеевой Ирины Игоревны на тему: «Новые способы микроэкстракционного концентрирования ксенобиотиков для их определения в пищевых продуктах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете». Соискатель – Тимофеева Ирина Игоревна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета:

д.х.н., профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии
Института химии Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»



Ермаков Сергей Сергеевич

Дата 10.02.2025.