

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Толмачевой Вероники Владимировны** «Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Тема диссертационной работы Толмачевой Вероники Владимировны относится к одному из актуальных и приоритетных направлений аналитической химии – развитию методов разделения и концентрирования определяемых веществ, разработке новых схем пробоподготовки различных объектов, совершенствованию процессов сорбции с использованием уникальных свойств наноразмерных материалов. Для решения подобных задач автором предлагается комбинация суперпарамагнитных свойств ферромагнитных наночастиц, позволяющих управлять процессом сорбции, и исключительных сорбционных свойств сверхсшитых полистирольных (ССПС) матриц. Такое сочетание преимуществ каждого из этих подходов делает возможным ускорить определение и уменьшить потери аналита на стадии пробоподготовки, извлекая его из сложных по составу объектов без предварительного отделения компонентов матрицы.

Целью диссертационной работы Толмачевой В.В. явился синтез новых магнитных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола, исследования их структурных, магнитных и сорбционных свойств, оценка возможности применения для группового сорбционного концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ).

Увеличивающееся число публикаций по исследуемой тематике в отечественной и зарубежной печати позволяет объективно оценить актуальность и научный интерес к представленному исследованию. Задача разработки и синтеза магнитных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола и наночастиц оксидов железа *обоснована* и решается *впервые*, а тема диссертационной работы

Толмачевой В.В., несомненно, *актуальна* и важна для решения проблем сорбционного концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов методом МТФЭ из объектов самого разного происхождения.

Для достижения поставленной цели диссертантом синтезированы наночастицы Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПВП}$ (поливинилпирролидон), нанокompозитные полимерные материалы, содержащие инкапсулированные магнитные наночастицы на основе сверхсшитого полистирола, оценены структурные и магнитные свойства новых сорбентов; изучено сорбционное поведение окситетрациклина и сульфаметоксазола и выбран наиболее перспективный сорбент для группового концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов; дана оценка сорбционных свойств синтезированных магнитных сорбентов по отношению к ряду тетрациклинов и сульфаниламидов; реализовано сочетание сорбционного концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов на магнитном сверхсшитом полистироле с их определением в элюате методом ОФ ВЭЖХ.

Важным результатом диссертационной работы, обуславливающим её принципиальную научную новизну, является новый подход к синтезу магнитных полимерных нанокompозитных сорбентов, основанный на сорбции наночастиц Fe_3O_4 на сверхсшитом полистироле. Предложен способ оценки суммарного содержания сульфаниламидов в цельном молоке на уровне максимально допустимых содержаний.

Структура диссертации, в целом, традиционна: она включает обзор литературы (глава 1), описание объектов и методов исследования (глава 2), три содержательных главы, в которых представлены основные полученные экспериментальные результаты, выводы и список использованных библиографических источников из 219 наименований. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста и включает 51 рисунок, 35 таблиц.

Обзор литературы содержит систематизированный анализ публикаций за последние 5 лет. Рассмотрены методы синтеза магнитных сорбентов на основе наночастиц оксидов железа и примеры магнитной твердофазной экстракции

органических соединений при анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических жидкостей. Особое внимание уделено сорбционному концентрированию тетрациклинов и сульфаниламидов методом МТФЭ. Обзор литературы подтверждает правомочность постановки цели и задач диссертации Толмачевой В.В.

Многочисленные и сопоставляемые разнообразные методы экспериментального исследования, алгоритмы и методики, представленные во второй главе, свидетельствуют о валидации результатов эксперимента, *достоверности* и обоснованности полученных теоретических и практических результатов.

Обсуждение результатов в третьей, четвертой и пятой главах согласуется с поставленными задачами.

Третья глава посвящена синтезу наноразмерных частиц Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@ПВП$ по методике Массарта и последующей модификации их поверхности. Новые магнитные сорбенты получали путем сорбции наночастиц Fe_3O_4 на ССПС из метанольных растворов. Групповое выделение тетрациклинов и сульфаниламидов осуществляли с помощью магнитного сверхсшитого полистирола, содержащего 5% немодифицированных наночастиц Fe_3O_4 .

В четвертой главе представлены результаты сорбции производных тетрациклина на новом магнитном сверхсшитом полистироле в зависимости от времени контакта фаз, pH и состава раствора, строения тетрациклинов и их концентрации. Представлена сравнительная оценка сорбционных свойств магнитного ССПС, ССПС и магнитных наночастиц Fe_3O_4 .

В пятой главе сопоставление сорбционных свойств ССПС и нового магнитного сорбента показало, что введение наночастиц в матрицу ССПС не изменяет его сорбционной способности по отношению к тетрациклинам и сульфаниламидам. В тоже время применение магнитного ССПС позволяет сократить время анализа с 60 до 20 мин.

Работа обладает несомненной *научной новизной*, которая связана с синтезом новых магнитных сорбентов, обладающих суперпарамагнитными

свойствами, выявлением особенностей сорбционного поведения тетрациклинов и сульфаниламидов на наночастицах Fe_3O_4 и магнитных сорбентах. Безусловным достоинством диссертационной работы является ее **практическая направленность**, которая подтверждается использованием магнитных сорбентов для группового концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов методом МТФЭ из водных растворов и цельного молока. Важным практическим результатом является новый подход к оценке суммарного содержания сульфаниламидов в молоке на максимально допустимом уровне (МДУ). Уникальные свойства предложенных магнитных сорбентов, заключающиеся в незначительном сродстве поверхности к белкам и другим крупным молекулам, позволяют осуществить выделение определяемых сульфаниламидов непосредственно из молока. Устранение стадии депротеинизации в пробоподготовке обеспечивает экспрессность анализа и способствует уменьшению потерь сульфаниламидов за счет соосаждения их с белками.

Высокая научная эрудиция автора проявилась как в анализе литературных данных, так и постановке, проведении экспериментов и глубоком анализе их результатов.

По диссертации имеются вопросы:

1. Почему, в отличие от окситетрациклина, сульфаметоксазол не сорбируется ни на самих наночастицах Fe_3O_4 , ни на наночастицах, модифицированных органическими и неорганическими веществами?
2. Какие экспериментальные данные подтверждают предположение автора о возможном образовании комплексов между координационно-ненасыщенными ионами Fe^{3+} магнетита и фенольнокарбонильным фрагментом молекулы тетрациклина в результате сорбционных процессов?
3. Автор использует известную методику получения смеси наночастиц оксидов железа с суперпарамагнитными свойствами, которые обуславливают основные преимущества предлагаемого способа выделения

антибиотиков из растворов. Известна ли автору из литературы зависимость магнитных свойств наночастиц магнетита от соотношения оксидов Fe^{2+} и Fe^{3+} и связан ли выбор методики синтеза наночастиц с оптимизацией магнитных свойств?

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку рецензируемой работы. Работа выполнена в лучших традициях научной школы кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова. Привлекает внимание тщательно спланированный, в большом объеме выполненный эксперимент, логически выстроенные основные этапы разработки методик определения, метрологическая оценка измерений.

Полученные результаты могут найти применение и развитие в научных и учебных центрах, работающих в области методов разделения и концентрирования, например в Санкт-Петербургском и Уральском (Екатеринбург) федеральных университетах, Саратовском национальном исследовательском государственных и Уральском государственном экономическом университете (Екатеринбург), Институте геохимии и аналитической химии РАН (Москва).

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует квалификационным требованиям паспорта работ по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основные результаты работы изложены в 6 публикациях, в том числе в 3 статьях рекомендованных ВАК РФ и доложены на 6 международных и всероссийских профильных конференциях.

Все изложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов рассматриваемая диссертация соответствует требованиям п.п. 9-11, 13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и может рассматриваться как завершенная научно - квалификационная

работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития сорбционных методов разделения и концентрирования, а ее автор – Толмачева Вероника Владимировна – Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры аналитической химии и химической экологии
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г.Чернышевского»

Смирнова Татьяна Дмитриевна

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: +7 (8452) 26 - 16 - 96

E-mail: smirnovatd@mail.ru



Председателю диссертационного
совета Д 501.001.88.
заведующему кафедрой
аналитической химии,
академику Золотову Ю.А.

Я, Смирнова Татьяна Дмитриевна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Толмачевой Вероники Владимировны на тему «Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Профессор кафедры аналитической химии
и химической экологии
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
д.х.н.

Смирнов

Смирнова Т.Д.



Сведения об официальном оппоненте
(Согласие на оппонирование)

Я, Смирнова Татьяна Дмитриевна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Толмачевой Вероники Владимировны на тему «Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов», предоставленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю:

Ученая степень: доктор химических наук

Шифр и наименование специальности: 02.00.02 – Аналитическая химия

Ученое звание: доцент

Должность: профессор

Место и адрес работы: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.

Чернышевского», 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

Телефон: (8452)516411

Адрес электронной почты: smirnovatd@mail.ru

Адрес места жительства (регистрация): 410031, г. Саратов, ул.Московская дом 32, кв.1

Паспорт: серия 63 03 092679 выдан Волжский РОВД Г.Саратова 25.06.2002

Страховое свидетельство ГПС № 043-424-483-33

Опубликованные работы по специальности оппонлируемой диссертации:

1. Смирнова Т.Д., Штыков С.Н. Перенос энергии в наносистемах: применение в люминесцентном анализе. В кн.: «Проблемы аналитической химии» / Научный совет по аналитической химии ОХНМ РАН.- М.: Наука, 1970. -Т.20: «Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе». Глава 2.4. С. 123-150. / под ред. С.Н. Штыкова. 2015. 431 с. ISBN 978-5-02-039185-7; www.naukaran.ru
2. Паращенко И.И., Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Кочубей В.И., Жукова Н.Н. Твердофазная, сенсibilизированная доксициклином, флуоресценция европия на силикагеле в присутствии ПАВ // Журн. аналит. химии. 2013. Т.68. №2. С.125-129. Импакт-фактор - 0.616; DOI: 10.1134/S1061934813020123
3. Пат. RU № 282960 С1 МПК G 01 N 33/15 G 01 N 21/64 Способ флуориметрического определения флуниксина / Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Желобицкая Е.А., Сафарова М.И. ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского. Заявка № 2014141906/15 Заявл. 17.10.2014. Оpubл. 27.04.2016. Бюл. № 12

4. Парашенко И.И., Удалова А.Ю., Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Жукова Н.Н. Экспрессное сорбционно-флуоресцентное определение доксициклина в лекарственных препаратах // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2012.Т. 12. Вып.2. С. 16-20.

5. Неврюева Н.В., Смирнова Т.Д. Определение ципрофлоксацина в лекарственных препаратах методом ОФ ВЭЖХ с использованием организованных сред // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2015.Т. 15. Вып.1. С. 5-9.

Профессор кафедры аналитической химии
и химической экологии

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,

д.х.н.

Смирнова

Смирнова Т.Д.

