

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Борисовой Дины Рашидовны

"Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов и фталатов с использованием углеродного сорбента и субкритической воды",

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация Дины Рашидовны Борисовой посвящена разработке способов проточного сорбционно-ВЭЖХ определения фенолов и фталатов, включающих сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой и хроматографическое определение.

Фенол и его производные внесены в список приоритетных токсичных загрязнителей воды (согласно данным Агентства по охране окружающей среды США), фталаты являются канцерогенами, их содержание также нормируется в питьевой воде. Очевидно, что классический метод определения этих соединений – ВЭЖХ – хотя и обладает достаточной селективностью, зачастую не позволяет определять фенолы и фталаты на уровне ПДК, поэтому требуется предварительное сорбционное концентрирование.

Замена органических растворителей, используемых для десорбции аналитов в сорбционно-ВЭЖХ-методах, на субкритическую воду может улучшить эффективность разделения определяемых соединений. Известно, что перегретая жидкая вода под давлением (субкритическая вода) обладает схожими с метанолом и ацетонитрилом физико-химическими показателями (вязкость, диэлектрическая проницаемость и т.д.). Благодаря этому, перспективно ее использование в экстракции, а также в ВЭЖХ в качестве подвижной фазы. Применение субкритической воды в этих областях аналитической химии началось в 90-е годы и сейчас активно расширяется, о чем свидетельствует рост числа публикаций в последнее десятилетие. Тем не менее, плохо изучена стабильность сорбентов и аналитов в среде субкритической воды, не предложена модель, описывающая поведение веществ в системе сорбент-субкритическая вода, нет коммерчески доступных ВЭЖХ систем. Поэтому работа диссертанта, несомненно, является актуальной и важной для развития метода ВЭЖХ с предварительным сорбционным концентрированием.

Диссертации предшествует хорошо систематизированный обзор литературы по использованию субкритической воды в экстракции и ВЭЖХ. Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность экстракции органических соединений субкритической водой (температура, скорость и время пропускания элюента в динамическом варианте, содержание органической добавки). Приведены примеры эффективной экстракции ПАУ, пестицидов и фенолов субкритической водой, показано, что некоторые соединения при этом могут

разлагаться. Интересно, что использование субкритической воды как элюента в ВЭЖХ расширяет возможности детектирования, например, становится доступным пламенно-ионизационный детектор.

Из обзора логично следует необходимость выбора стабильного в среде субкритической воды сорбента для разделения фенолов и фталатов. С помощью оригинальной установки была изучена устойчивость ряда сорбентов для ВЭЖХ, в результате автор *впервые* показала, что пористый графитированный углеродный сорбент Hupercarb более устойчив при температурах 175-200 °С, чем органополимерные сорбенты MN-200 и Strata-X.

Далее *в третьей* главе выбраны оптимальные условия хроматографического определения фенолов и фталатов со спектрофотометрическим детектированием, а также фталатов с масс-спектрометрическим детектором. Разработав способы контроля, диссертант изучила влияние температуры, скорости потока, объема десорбирующего раствора на степень извлечения аналитов субкритической водой. Показано, что некоторые фталаты (например, монобензилфталат) разлагаются при 200 °С.

В *четвертой* главе автором предложено использовать модель Абрахама для предсказания удерживания веществ в системе субкритическая вода – пористый графитированный углерод (Hupercarb). На основании данных по временам удерживания «реперных» веществ рассчитаны сольватационные параметры системы при 150, 175 и 200 °С. Установлено, что рассчитанные и экспериментальные значения логарифма коэффициента удерживания совпадают для тестируемых соединений. Таким образом, *впервые* показана возможность использования модели Абрахама для расчета времен удерживания веществ в системе «пористый графитированный углерод – субкритическая вода» при 150, 175, 200 °С.

В *пятой* главе автором разработаны способы проточного определения фенолов и фталатов в воде. Особого внимания заслуживает разработанная автором методика определения 4-нитрофенола, 2-хлорфенола, 2,4-динитрофенола, 2-нитрофенола, 2,4-диметилфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, включающая сорбцию аналитов, их десорбцию субкритической водой, вырезание зоны концентрата в дозирующую петлю (или хроматографирование всего концентрата), фокусирование и ВЭЖХ разделение/определение. При этом пределы обнаружения фенолов удалось уменьшить в 30 – 80 раз по сравнению с прямым анализом методом ВЭЖХ, уменьшилась ширина пиков.

Разработанные методики определяют *практическую значимость* данной работы. В будущем чрезвычайно перспективным является аттестация авторских методик.

Серьёзных замечаний по диссертации оппонент не имеет. Однако существует ряд незначительных вопросов и замечаний:

1. Приведенные в таблице 30 коэффициенты R^2 для фенолов показывают отсутствие линейной градуировочной зависимости. Как же тогда был выполнен анализ реальных объектов?
2. На рисунке 53 (Б) видно, что пик фталевой кислоты несимметричен и находится на «хвосте» системного пика, что затрудняет его интегрирование.

В целом работа написана хорошим литературным и химически грамотным языком. Диссертационная работа Дины Рашидовны Борисовой представляет собой обширный научный труд с явно полезными для практики результатами.

Исходя из вышеуказанного, можно заключить, что диссертация Борисовой Д.Р. "Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов и фталатов с использованием углеродного сорбента и субкритической воды" является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, Борисова Дина Рашидовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук

(специальность 02.00.02 – Аналитическая химия).

Старший руководитель проектов, общество с ограниченной ответственностью «Технология лекарств»

141400, г. Химки, ул. Рабочая, д. 2а, корп. 1

Тел. 8(495)225-6200

e-mail: mikeoch@mail.ru

Чернобровкин Михаил
Геннадьевич

2 июня 2017 года

Подпись М.Г. Чернобровкина заверяю:

Менеджер по персоналу ООО «Технология лекарств» С.В. Пушкина



Сведения об официальном оппоненте

Я, Чернобровкин Михаил Геннадьевич, согласен быть официальным оппонентом по диссертации Борисовой Дины Рашидовны «Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов и фталатов с использованием углеродного сорбента и субкритической воды», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

О себе сообщаю:

Ученая степень: кандидат химических наук

Шифр и наименование специальности: 02.00.02 – Аналитическая химия

Ученое звание: -----

Должность: старший руководитель проектов ООО «Технология лекарств»

Место и адрес работы: 141400, Российская Федерация, Московская область, г. Химки, Рабочая ул., д. 2а, корп. 1

Телефон: +7(495)225-62-00 (доб. 4040)

Адрес электронной почты: cmg@drugsformulation.ru

Почтовый адрес: 141400, Российская Федерация, Московская область, г. Химки, Рабочая ул., д. 2а, корп. 1.

Паспорт серия 4502 № 395881, выдан 30.05.2002 г. ОВД «Филевский парк» г. Москвы

Дата рождения: 01.01.1975 г.

СНИЛС: 047-842-094-78

Научные работы по специальности оппонируемой диссертации за последние 5 лет:

1. Kuzmicheva G.M., Antonova M.O., Chernobrovkin M.G., Rudenko V.I., Melnikov D.V. Composition determination of urine and urinary stones and establish relation between them, Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология, 2012, том. 55, вып. 2, с. 26-30.

2. М.С. Гойзман, Д.А. Аранцева, И.И. Демидова, М.Б. Загудайлова, Е.К. Кулаева, Е.В. Дегтярев, М.Г. Чернобровкин, Оптимизация контроля качества субстанции доцетаксела и его парентеральных лекарственных форм, Химико-фармацевтический журнал, 2013, том 47, №9, с. 51-56.

3. A. D. Smolenkov, A. V. Chernobrovkina, R.S. Smirnov, O.A. Shpigun, M. G. Chernobrovkin, A sensitive chromatographic determination of hydrazines by naphthalene-2,3-dialdehyde derivatization, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, V. 93, Issue 12, 2013, p. 1286-1295.

4. M.V. Lebedeva, G.A. Bulgakova, A.F. Prokhorova, E.N. Shapovalova,

O.A. Shpigun, M.G. Chernobrovkin Azithromycin for enantioseparation of tetrahydrozoline in Nace, Chromatographia. 2013. V. 76. №7-8. p. 375-379.

5. В.В. Джавахия, Е.В. Глаголева, Е.Д. Попова, А.И. Овчинников, К.Г. Скрябин, Д.Л. Шоболов, В.Ю. Балабаньян, М.Г. Чернобровкин, Разработка нового высокопродуктивного штамма *Amuocolatopsis orientalis* – продуцента антибиотика эремомидина, Биотехнология, 2017, том 33, №1, с. 42-52.

Согласен на размещение сведений в сети «Интернет» на сайте ФГБОУ ВО «ВГУ».

Подпись: _____

