

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор, проректор по научной
и инновационной работе федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая
Григорьевича Столетовых» (ВлГУ)
д.ф.м.н., профессор



Валерий Григорьевич
Прокошев

10 ноября 2016

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Владимирский
государственный университет имени Александра Григорьевича и
Николая Григорьевича Столетовых»
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

Актуальность и перспективность работ, связанных с разработкой
новых нанокompозитных сорбентов, сочетающих в себе особые свойства
наночастиц магнетита и уникальные сорбционные свойства сверхсшитых
полистиролов, не вызывает сомнений как с точки зрения фундаментальной
науки, так и с точки зрения поиска новых магнитных сорбентов для магнитной
твердофазной экстракции органических соединений. В работе поставлено и

решено несколько задач: синтез и исследование структурных и магнитных свойств магнитных сорбентов на основе коммерчески доступного образца сверхсшитого полистирола и трех типов наночастиц магнетита; исследование сорбционных свойств синтезированных сорбентов по отношению к тетрациклам и сульфаниламидам; разработка методик группового концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов методом магнитной твердофазной экстракции для их последующего определения в элюате методом ВЭЖХ с амперометрическим детектированием или спектрофотометрическим методом. В обосновании актуальности выбранной темы автор подчеркивает, что этой разновидности магнитных сорбентов посвящено лишь несколько работ, а описанные способы их получения трудоемки и требуют проведения большого числа операций, в связи с чем поиск новых подходов к получению магнитных сверхсшитых полистиролов и исследование их сорбционных характеристик в сравнении с известными, представляет интерес. Актуальность темы диссертации подтверждена также ссылкой на поддержку выполненного исследования грантом РФФИ.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов. К большинству из полученных в работе экспериментальных данных с полной уверенностью может быть употреблен термин "*впервые полученные*". В работе предложен новый подход к синтезу магнитных сверхсшитых полистиролов, основанный на сорбции наночастиц магнетита на этом сорбенте. Весьма интересными с научной точки зрения представляются сведения об особенностях сорбции тетрациклинов и сульфаниламидов на наночастицах магнетита, сверхсшитом полистироле и магнитных сверхсшитых полистиролах. Новым является предложение использовать магнитный сверхсшитый полистирол для группового сорбционного концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов из водных растворов и молока. Несомненной научной новизной и оригинальностью отличается способ оценки суммарного содержания сульфаниламидов в цельном молоке

после их сорбционного выделения и концентрирования с помощью магнитного сверхсшитого полистирола.

Практическая значимость работы состоит в разработке комплекса оригинальных способов сорбционного концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов для их последующего определения в элюате методом ВЭЖХ или спектрофотометрии. Кроме того, большое практическое значение имеет оптимизация процедуры пробоподготовки образцов цельного молока при определении в них сульфаниламидов. Важно отметить, что В.В. Толмачева выполнила большую часть исследований с использованием относительно недорогого отечественного оборудования, что важно с точки зрения импортозамещения и снижения стоимости анализа.

Структура диссертации. Диссертационная работа содержит все обязательные компоненты кандидатской диссертации и состоит из введения, обзора литературы, главы «Объекты исследования, аппаратура и методика эксперимента», трех глав, в которых изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов и списка цитируемой литературы (219 наименований). Работа изложена на 143 страницах, содержит 51 рисунок и 35 таблиц.

В литературном обзоре систематизированы литературные данные о способах синтеза магнитных сорбентов и их применении для МТФЭ органических соединений при анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических жидкостей. Отдельное внимание уделено сорбционному концентрированию тетрациклинов и сульфаниламидов методом магнитной твердофазной экстракции. Отличительной особенностью обзора является охват новой и новейшей литературы по исследуемым проблемам преимущественно за 5 последних лет.

Основная часть работы изложена в главах 3 – 5. В третьей главе описано получение магнитных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола,

исследованы их структурные, магнитные и сорбционные свойства. В соответствии с предложенным автором подходом синтез магнитных сорбентов проводили путем адсорбции предварительно синтезированных магнитных наночастиц Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПВП}$ (поливинилпирролидон) на сверхсшитом полистироле. Всего автор синтезировала четыре образца магнитных сорбентов, содержащих 5, 12, 20 и 30% Fe_3O_4 и два образца, содержащих 5% наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ или $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВП}$. Проведено сравнение сорбционного поведения окситетрациклина и сульфаметоксазола на синтезированных сорбентах и аргументировано выбран наиболее перспективный сорбент для группового концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов – магнитный сверхсшитый полистирол, содержащий 5% Fe_3O_4 .

В четвертой и пятой главах представлены результаты исследования и установлены особенности сорбции тетрациклинов (4 соединения) и сульфаниламидов (4 соединения) на выбранном магнитном сорбенте в зависимости от природы соединений и условий проведения эксперимента. Кроме того, в этих главах подробно описаны разработанные автором методики группового концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов и их последующего определения хроматографическим или спектрофотометрическим методами.

Достоверность и надежность. Представленные в работе аналитический обзор, результаты исследований, их обсуждение и обоснованность выводов выполнены на высоком научно-методическом уровне. Достоверность результатов доказана статистической обработкой большинства экспериментальных данных, комплексом исследований и определений, например, методом «введено-найдено». Поставленная цель диссертационной работы достигнута, а задачи исследований успешно решены. Следует отметить системность и большой объем проведенного исследования, его четкую логику, структуру и оправданность каждого этапа. Диссертант

демонстрирует хорошее владение материалом исследований, базирующееся на современных публикациях по тематике диссертационной работы.

Апробация и публикации. Результаты исследований прошли широкую апробацию, докладывались на российских и международных конференциях. Основные положения диссертации отражены в 6 статьях в журналах из перечня ВАК, и 6 тезисах докладов на научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Полученные результаты имеют практическую значимость и могут быть использованы в вузах и научных учреждениях, работающих в области хроматографических и спектрофотометрических методов анализа – Московском, Санкт-Петербургском, Самарском, Саратовском, Казанском, Воронежском и др. госуниверситетах, Воронежском государственном университете инженерных технологий, Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, а также в лабораториях, занимающихся анализом продуктов питания и водных сред.

Выводы по работе логичны и следуют из представленных данных. Цели и задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации и дает полное представление о вкладе автора, практической значимости и научной новизне результатов.

Замечания и вопросы по диссертационной работе и автореферату:

1. В работе предлагается методика определения тетрациклинов после концентрирования их в речной воде на уровне мкг/л. Однако, следует отметить, что вряд ли можно ожидать в речной воде содержание тетрациклинов на уровне мкг/л. В сточной воде лечебных учреждений и животноводческих ферм – да, такие количества могут встречаться, о чем сообщается во многих литературных источниках. В связи с этим желательно

было бы провести такие исследования на сточных водах.

2. Стр. 37 диссертации: фраза «Тетрациклины (ТЦ) и сульфаниламиды (СА).... используют в пищевой промышленности для удлинения сроков хранения пищевых продуктов» неверна. Для этого используют совершенно другие добавки и приемы.
3. Концентрацию сульфаниламидов в молоке различной жирности следует представлять не в нг/мл – а нг/г (мкг/кг).
4. Следовало бы во всех таблицах, напр. 5 и др., однотипно представлять результаты анализа, например в нг/г, а не в нг/г, мкг/кг и мкг/л.
5. В табл. 28 и некоторых других некорректно представлены результаты анализа, например 8.5 ± 1.5 .

Однако, эти замечания и вопросы имеют частный характер и не отражаются на общей положительной оценке диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней. По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа В.В. Толмачевой на тему «Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов» отвечает требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития методов концентрирования, хроматографических и спектрофотометрических методов анализа. Диссертация представляет собой завершённое исследование, а ее автор Вероника Владимировна Толмачева заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры химии, протокол № 5
от 9 ноября 2016 г.

Отзыв подготовил:

Доктор химических наук,
профессор

Василий Григорьевич Амелин

Заведующий кафедрой
химии ВлГУ, д.х.н., профессор

Борис Александрович Кухтин

Подписи проф. Кухтина Б.А. и Амелина В.Г. заверяю,
Ученый секретарь ВлГУ



Т.Г. Коннова

Наименование организации в соответствии с уставом: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ). Адрес: 600000, Россия, Владимирская обл., г. Владимир, ул. Горького, д. 87. Тел.: (4922) 53-25-75, 47-97-37, 33-13-91, E-mail: oid@vlsu.ru. Институт биологии и экологии, кафедра химии, E-mail: amelinvg@mail.ru

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Владимирский государственный университет имени
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича
Столетовых»
600000, г. Владимир,
ул. Горького, 87
Тел. +7 (4922) 53-25-75
email: rector@vlsu.ru
№ 8/15-7303 от « 17 » 10. 2016 г.

На № _____

Председателю совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на
соискание ученой степени доктора
наук Д 501.001.88
на базе ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,
академику РАН Ю.А. Золотову

Глубокоуважаемый Юрий Александрович!

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых" согласно выступить в качестве ведущей организации по защите кандидатской диссертации Толмачевой Вероники Владимировны «Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Ректор ВлГУ



А.М. Саралидзе

Сведения о ведущей организации

по диссертации 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».

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «ВлГУ»
Ведомственная принадлежность	Министерство образования и науки Российской Федерации
Место нахождения	г. Владимир, ул. Горького, 87
Почтовый индекс, адрес организации	600000 г. Владимир, ул. Горького, 87
Телефон	+7 (4922) 53-25-75
Адрес элэктронной почты	rector@vlsu.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.vlsu.ru/
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
<p>1. <i>Большаков Д.С., Амелин В.Г., Никешина Т.Б.</i> Идентификация и определение антибактериальных веществ в лекарственных средствах методом капиллярного электрофореза. // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 1. С. 97.</p> <p>2. <i>Амелин В.Г., Краснова Т.А.</i> Идентификация и определение антибиотиков различных классов в пищевых продуктах и кормах методом масс-спектрометрии с матрично (поверхностью)-активированной лазерной десорбцией/ионизацией. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 7. С. 734.</p> <p>3. <i>Амелин В.Г., Волкова Н.М., Тимофеев А.А., Третьяков А.В.</i> Пробоподготовка QUECHERS при одновременном определении остаточных количеств хинолонов, сульфаниламидов и амфениколов в пищевых продуктах методом ВЭЖХ с детектированием с помощью диодной матрицы. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 9. С. 948.</p> <p>4. <i>Амелин В.Г., Волкова Н.М., Третьяков А.В., Абраменкова О.И., Тимофеев А.А.</i> Одновременное определение остаточных количеств антибиотиков хинолонового ряда в пищевых продуктах хроматографическим методом с использованием пробоподготовки QUECHERS. // Токсикологический вестник. 2014. № 1. С. 31-35.</p> <p>5. <i>Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В.</i> Определение гербицидов и их метаболитов в природных водах методом капиллярного зонного электрофореза в сочетании с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией и on-line</p>	

концентрированием. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 77.

6. *Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В.* Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция и твердофазная экстракция при извлечении полярных пестицидов из природных вод и определении их методом мицеллярной электрокинетической хроматографии. // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 5. С. 430.

7. *Амелин В.Г., Лаврухин Д.К., Третьяков А.В., Ефремова А.А.* Определение полярных пестицидов в воде, овощах и фруктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2012. Т. 53. № 6. С. 392-400.

8. *Амелин В.Г., Подколзин И.В., Третьяков А.В.* Определение органических кислот в алкогольных и безалкогольных напитках методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 3. С. 301.

9. *Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В.* Разделение и определение полярных пестицидов в грунтовых, поверхностных и питьевых водах методом капиллярного электрофореза. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 11. С. 1005.

10. *Амелин В.Г., Коротков А.И., Волкова Н.М.* Времяпролетная масс-спектрометрия высокого разрешения в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией в идентификации и определении хинолонов и сульфаниламидов в пищевых продуктах. // Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12. № 2. С. 85-90.

11. *Amelin V. G., Korotkov A. I., Andoralov A. M.* HPLC—High-Resolution Time-Of-Flight Mass Spectrometry: Identification and Determination of β -Agonists in Food and Feed // J. Analyt. Chem. 2016. Vol. 71. No. 6. P. 598–604.

12. *Amelin V. G., Andoralov A. M.* High_Performance Liquid Chromatography—Time_of_Flight Mass-Spectrometry in the Identification and Determination of 111 Pesticides in Food, Feed, Water, and Soil // J. Analyt. Chem. 2016. Vol. 71. No. 1. P. 82–93.

Ректор ВлГУ

А.М. Саралидзе

Зав. кафедрой химии
ВлГУ

Б.А. Кухтин

Ученый секретарь ВлГУ

Т.Г. Коннова

