

Отзыв дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.08 на диссертацию Николаевой Алёны Андреевны «Определение хинина и индигокармина в продукции пищевой и фармацевтической промышленности методом флуориметрии», представленной на соискание ученой степени к.х.н. по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертационная работа А. А. Николаевой посвящена разработке методик флуоресцентного анализа хинина и индигокармина, двух распространенных компонентов пищевой продукции и лекарственных препаратов. Несмотря на существование значительного количества физико-химических методов определения этих соединений, именно флуоресцентное детектирование отличается высокой чувствительностью. **Актуальность исследований** не вызывает сомнений, поскольку тематика исследования соответствует распоряжению Правительства РФ № 1364-р от 29.06.2016 г. и требованиям совершенствования существующей системы методов контроля пищевых добавок в пищевой промышленности. Кроме того, **актуальность работы** подтверждается и тем, что работа выполнена при поддержке Государственного задания РФ "Наука" № 4.5752.2017.

Для достижения поставленной цели Алёна Андреевна решила ряд важных задач, последовательно сформулированных в её работе. Первым этапом стало исследование флуоресцентных свойств индигокармина и хинина. Отражённые в литературном обзоре исследования предыдущих авторов показали, что оба соединения, либо непосредственно, либо в лейкоформе, обладают люминесцентными свойствами. Далее автор строит диссертацию в классической форме, выделяя экспериментальную часть и размещая исследования по каждому определяемому веществу в отдельной главе. Главы 3 и 4, посвящены оптимизации флуоресцентного сигнала при определении хинина и индигокармина, соответственно, и построены по единой схеме. Каждая глава включает оптимизацию сигнала, работу с модельными растворами, изучение влияния мешающих веществ и апробацию предложенных на реальных объектах.

Отдельно следует отметить элегантное решение по снижению мешающего влияния окрашенных веществ, которые входят в состав реальных объектов. Действительно, за счет высокой чувствительности метод флуориметрии позволяет проводить надежное определение целевых веществ в концентрациях гораздо ниже, чем регламентируется в пищевых продуктах и лекарственных препаратах. Таким образом, обычное разбавление пробы позволяет избежать мешающего влияния компонентов матрицы, что существенно увеличило чувствительность и избирательность предложенных методик.

Несмотря на классическое построение диссертационной работы, возникают вопросы по экспериментальной и содержательной частям исследования.

1. Литературный обзор содержит избыточный объем информации, дополняющей, но не относящейся непосредственно к теме работы.
2. С. 29. Мало вероятно, что «Индигокармин поглощает УФ свет в области 610 нм [68]», поскольку данное значение длины волны относится к видимому диапазону, а также не представляет собой область.
3. С.34. «Предел обнаружения 0,0001 – 100 мг/дм³». Скорее это диапазон определяемых концентраций, либо совокупность пределов обнаружения нескольких методик, что не указано в тексте. В аналитической химии ПО выражают единичной величиной.
4. С. 37. Размещение фотографий внешнего вида и оптической схемы распространенного спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама», а также перечня его характеристик в разделе 2.1. является абсолютно лишним.
5. С.40. Более корректно указывать производителя образцов напитков, чем владельца торговой марки.
6. Раздел 2.3. Крайне скудно и в общих словах описаны методики пробоподготовки и эксперимента. Как проводили и контролировали дегазацию? Какие стандарты и образцы веществ использовали? Для хроматографической методики отсутствует даже указание на тип хроматографии, не говоря уже о приборе.
7. С. 68. Таблица 12. Из текста неясно, как создавали и контролировали концентрацию лейкосоединения индигокармина. Если речь идет о полном переходе ИК в ЛС (С.68) то концентрации не соответствуют друг другу. Если готовили модельную смесь, то как учитывали изменение рН при смешении растворов?
8. С.70. Эксперимент по ускорению перехода индигокармина в лейкосоединение путем нагревания до 98 °С не представляется корректным вследствие отсутствия оценки потерь при уносе индигокармина парами воды в открытой системе. Тезис автора «при кипении раствора происходит его испарение, то есть концентрирование, и интенсивность сигнала люминесценции продолжает расти, так как концентрация раствора увеличивается» не подтвержден количественными данными состава удаляемой паровой фазы.
9. С.71. Для расчета квантового выхода индигокармина в качестве стандарта предложен хинин. Однако, для аналогичного расчета по хинину в главе 3 в качестве стандартного вещества предложен флуоресцеин. Правильным решением

было использовать флуоресцеин в качестве стандарта для сравнения квантового выхода обоих веществ. Кроме того, необходимо пояснение или указание источника о квантовом выходе 0,55 раствора хинина в 0,1 М серной кислоте, который предложен в качестве стандарта. Если это собственные данные диссертанта, то величина квантового выхода хинина не соответствует таблице 2 С.44 и в этом случае ошибочно предлагать хинин в качестве стандартного вещества сравнения. Если это литературные данные, то необходимо привести реферативную ссылку и пояснить новизну собственного определения квантового выхода раствора хинина в главе 3.

10. С.84. таблица 18. Зачем выбирать в качестве объекта исследования таблетки «Левомецетин», если ранее на С.77 показано, что «левомецетин в больших количествах сильно тушит сигнал люминесценции ЛС ИК, поэтому при флуориметрическом определении ИК в таблетках левомецетина рекомендуется растворять только оболочку таблетки для снижения мешающего влияния левомецетина».

Диссертационная работа изложена на 125 страницах, содержит 28 рисунков и 20 таблицу. Структура работы: состоит из литературного обзора, главы с описанием экспериментальных методик, собственные исследования автора содержатся в 3 и 4 главах, диссертация завершается выводами, списком информационных источников (110 наименований) и 2 приложениями.

Работа, в целом, оставляет положительное впечатление, несмотря на небрежности в оформлении работы и представлении графических результатов исследования.

1. С.43. Не указана концентрация серной кислоты для растворения хинина.
2. С.44. Результат расчета квантового выхода хинина приведен в таблице 2 раньше, чем сделано описание методик и допущений при его расчете в разделе 3.2. Это же замечание относится к расчету квантового выхода индигокармина в главе 4.
3. С.46. Таблица 3 не представляет научного интереса, достаточно привести усредненные значения пропускания растворов для расчета по формуле (1). Тоже относится к таблице 13 С.72.
4. С. 48. Необходима ссылка на источник метода расчета квантового выхода по формуле (3).
5. С. 58. Градуировочная зависимость интенсивности сигнала люминесценции хинина приведена раньше, чем описаны условия её построения на С.62. Это же замечание относится к градуировочной зависимости индигокармина в главе 4.

6. С.59. Не указана ссылка на независимую методику сравнения.
7. Пропущено слово: с.34 1 абз; опечатка в выводе 5.
8. Встречаются искажения химической терминологии, относящиеся к публицистической литературе: С.29. «хинин имеет три спектра поглощения»; С.33. «Ультрафиолетовые лучи»; С.34. «Флуориметрия – высокочувствительный фармакопейный метод»; «снимали спектры/хроматограммы» с.40,41, ; С.43 «режим сканирования хинина»; с.45 «всё-таки»; с. 45 «уменьшению предела обнаружения»; с.46, 47 «подобранные концентрации»; с. 50 «Время жизни хинина»; С. 28. термин «производная спектрофотометрия», м.б. это «спектрофотометрия производных»?
9. Рамки вокруг рис. 15, 19, 20, 22, 25, 27, 28
10. Ссылки на рис.21 С.79; рис. 25 С.82 не соответствуют тексту.

Автореферат полностью отражает содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы, а публикации автора достаточно полно это представляют.

В целом, по представленной работе можно сделать следующее **заключение.**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, полученные в ходе исследования результаты вносят вклад в развитие теории химических и физико-химических методов анализа, научное обоснование, разработка методов и приёмов исследования и представляют практический интерес для химико-аналитического контроля природных и биологических процессов, а также экологического мониторинга, что подтверждается публикациями в журналах, цитируемых международными базами Scopus, Web of Science и апробацией полученных результатов на научных конференциях по новым материалам и химии.

Научные положения, выносимые на защиту, построены на корректном анализе экспериментальных результатов, а потому **являются научно обоснованными.**

Экспериментальные данные получены с использованием современного аналитического оборудования. Выявленные закономерности подтверждены экспериментальными результатами и интерпретированы с учетом анализа литературных данных. Полученные автором экспериментальные результаты согласуются с основными теоретическими положениями, между собой и сопоставимы с данными других

исследователей, где сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Представленная диссертационная работа **соответствует паспорту специальности «аналитическая химия»**, поскольку выполнена в следующих областях исследования: методы химического анализа; анализ органических веществ и материалов; анализ лекарственных препаратов.

Кроме того, в ходе выполнения работы решались основные задачи аналитической химии:

- 1) Разработка оптимальных параметров новых технологий, методик и методов химического анализа;
- 2) Разработка методов разделения веществ и методов концентрирования микропримесей.

Считаю, что диссертационная работа «Определение хинина и индигокармина в продукции пищевой и фармацевтической промышленности методом флуориметрии» отвечает требованиям п.п. 8-9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 93/од от 06.12.2018) и является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и содержащей значимые научные и практические результаты, а её автор Николаева Алёна Андреевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.08

профессор отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
доктор химических наук по специальности
02.00.02 - аналитическая химия, доцент

Подпись Гавриленко М.А. удостоверяю

Ученый секретарь ТПУ

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: 8 (3822) 936-444

Эл. адрес: dce@mail.ru

Должность: профессор ОХИ ИШПР

Ф.И.О.: Гавриленко Михаил Алексеевич



М.А. Гавриленко

Ананьева О.А.

5.03.2020г.