

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
доценту кафедри аналітичної хімії
хімічного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
доктору хімічних наук, доценту
Сергію АЛЕКСЄЄВУ

ВІДГУК

офіційного опонента – Доленко Світлани Олександрівни,
кандидата хімічних наук, старшого наукового співробітника відділу аналітичної та радіохімії
Інституту колоїдної хімії та хімії води
НАН України

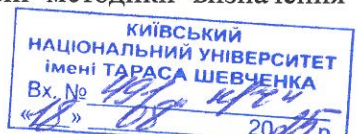
на дисертацію

МОСЕНДЗ АНАСТАСІЇ ОЛЕКСАНДРІВНИ «ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ АЛЬДЕГІДІВ НА ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНИХ ПОКРИТТЯХ З ХРОМАТОГРАФІЧНИМ ВИЗНАЧЕННЯМ»,

подану до захисту до разової спеціалізованої вченої ради в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (10 – Природничі науки)

Актуальність обраної теми дисертації. Дисертаційна робота Мосендз А.О. «Твердофазна мікроекстракція альдегідів на органокремнеземних покриттях з хроматографічним визначенням» присвячена розробці нових методик твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ) альдегідів у формі дериватів на синтезованих і комерційних органокремнеземних покриттях для визначення методами газової хроматографії (ГХ) та вискоэффективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). В роботі представлено спосіб синтезу і застосування нових полімерних покриттів для використання у твердофазній мікроекстракції. У сучасній аналітичній хімії спостерігається загальна тенденція до мініатюризації, спрощення, зменшення кількості токсичних органічних розчинників, підвищення чутливості, селективності, експресності і зниження собівартості аналітичних методик, тому розробка нових мікроекстракційних методів пробопідготовки реальних зразків, особливо зі складною матрицею, є важливим та актуальним завданням аналітичної хімії.

Карбонільні сполуки у мікрокількостях широко присутні в реальних об'єктах: у природних водах, напоях, продуктах харчування, біологічних рідинах, які особливо утворюються під час водопідготовки при технологічних процесах з використанням різноманітних окисних агентів (активний хлор, озон, пероксид водню, УФ-опромінення). Широке використання ліків, гормональних препаратів, синтетичних і харчових добавок, косметичних засобів призвело до значного утворення виникаючих сполук, серед яких присутні ароматичні альдегіди та діальдегіди. Також діальдегіди є біомаркерами окисно-стресових процесів в організмі людини, тому результати їхнього визначення в біологічних рідинах використовують для діагностики серцево-судинних, ендокринних, імунних, канцерогенних захворювань. У даній роботі розроблено нові прості та ефективні методики визначення



ароматичних альдегідів у безалкогольних напоях та діальдегідів у біологічних рідинах.

У роботі Мосендз А.О. розроблено метод твердофазної мікроекстракції, принцип дії якої полягає в сорбції (адсорбції, абсорбції) карбонільних сполук в тонкий шар, нанесений на магнітну мішалку. Для визначення цих сполук було використано комерційно доступні покриття та отримані методом золь-гель синтезу нові органокремнеземні покриття, модифіковані силоксанами з різними функціональними групами. Для сорбційних покриттів вивчено вплив органічних розчинників на їхню стійкість, а також часу, висолювача, рН, об'єму розчину на ефективність вилучення альдегідів у формі дериватів з О-(2,3,4,5,6-пентафлуорбензил)гідроксиламіном (ПФБГА).

Вимірювання аналітів у вигляді дериватів ПФБГА за розробленими методиками проводили методами ГХ з полуменево-іонізаційним детектором (ПД) та ВЕРХ з діодно-матричним детектором (ДМД). Дослідження синтезованих полімерних покриттів виконано з залученням «модельних сполук» – барвників різної полярності, зокрема, 1-фенілазо-2-нафтолу (Судану І). Проведено оцінку перспектив використання цих покриттів для мікроекстракції на покриттях якірців магнітної мішалки. Синтез і застосування нових покриттів для ТФМЕ є важливим та перспективним для вилучення малих кількостей органічних сполук зі складних зразків, тому цей напрямок дослідження є актуальним, оскільки кількість відомих покриттів для твердофазної мікроекстракції є обмеженим, особливо для сорбції на магнітних мішалках.

Актуальність дисертаційної роботи також підтверджується зв'язком із науковими програмами, планами, темами кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Оцінка змісту дисертації

Анотація. Автором відображено актуальність обраної теми, сформульовано мету та завдання дослідження, висвітлено наукову новизну та окреслено практичну цінність отриманих результатів. Аналіз змісту **анотації** дисертації свідчить про її відповідність основним положенням дисертації. Анотація не містить інформації, яка не відображена у дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, наведено мету та завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури з методів твердофазної мікроекстракції, який базується на сучасній науковій літературі з методів виділення і концентрування. Розглянуто основні принципи методу ТФМЕ, класифікацію сучасних методів ТФМЕ, класичну ТФМЕ, а також проведення ТФМЕ з газової фази. Наведено принцип дії мікроекстракції на магнітних мішалках, показано умови і межі застосування, переваги описаних методів, вказано на необхідність розширення таких методів, адже кількість комерційних сорбційних покриттів налічує всього декілька.

Детально представлено відомості про досліджувані аналіти –ароматичні альдегіди та діальдегіди. Показано причини, схеми утворення біомаркерів – гліоксалу, метилгліоксалу та малонового діальдегіду в організмі людини. Детально розглянуто дериватизацію альдегідів та хроматографічні методи їх визначення, вказано про найбільш поширені дериватизуючі агенти, в тому числі ПФБГА. Наведено комерційно доступні та синтезовані покриття та фایбери, особливості синтезу покриттів за золь-гель технологією, схему утворення золю та гелю залежно від кислотності середовища, способи нанесення та висушування покриттів. Дослідження синтезованих покриттів проведено сучасними інструментальними методами ІЧ-спектроскопії, термогравиметрії, іншими.

Зроблено загальний висновок щодо можливості вилучення карбонільних сполук у формі ПФБГА-оксимів методом сорбції на магнітних мішалках, шляхом для розв'язання такої задачі буде отримання нових органокремнеземних покриттів за золь-гель методом з використанням модифікованих прекурсорів, спеціальних добавок різної природи, органічних розчинників для отримання ефективних, термостійких, хімічно стійких, рівномірних та відтворюваних покриттів.

У другому розділі наведено перелік та кваліфікацію реактивів, матеріалів, приладів для дослідження, описано приготування розчинів, методики визначення альдегідів, також представлено умови синтезу нових покриттів, методики проведення досліджень властивостей покриттів (оптична мікроскопія, вимірювання кута змочування, ІЧ-спектроскопія, вимірювання товщини покриття, дериватографія), методики визначення речовин з використанням синтезованих матеріалів, формули для розрахунків за результатами досліджень.

У третьому розділі описано розробку методів пробопідготовки і визначення ряду ароматичних альдегідів та діальдегідів з використанням комерційного ТФМЕ волокна з полідиметилсилоксан-дивінілбензолем (ПДМС/ДВБ) покриттям і подальшим визначенням методом ГХ/ПД. Проведено оптимізацію умов дериватизації за допомогою ПФБГА та БГА для визначуваних альдегідів (вплив рН середовища, концентрації ПФБГА, часу дериватизації), показано переваги саме ПФБГА в якості дериватизуючого агента. Розглянуто вплив різних параметрів (температури, тривалості сорбції, іонної сили розчину) на парофазну ТФМЕ аналізів з використанням комерційного покриття ПДМС-ДВБ. Розраховано кількісні характеристики при концентруванні і визначенні альдегідів. На основі оптимізації параметрів проведено аналіз реальних зразків – визначено вміст ароматичних альдегідів у зразках чаю та кави. Методика визначення діальдегідів була апробована на імітованій рідині плазми крові, яка за іонним складом відповідає плазмі крові людини. У методиках застосовано розроблений метод ТФМЕ і метод ГХ/ПД з використанням колонки НР-5. Розроблені автором методики визначення ароматичних альдегідів та діальдегідів за тривалістю, простотою, доступністю, кількістю використаних розчинників і зразків не поступають відомим з літератури, навіть у деяких випадках перевершують їх за простотою, швидкістю.

У четвертому розділі описано синтез полідиметилсилоксанових (ПДМС) покриттів на скельцях та якірцях магнітної мішалки з використанням методу золь-гель синтезу.

До складу суміші для золь-гель синтезу входили як добре відомі прекурсори: метилтриметоксисилан (МТМОС), амінопропілтриметоксисилан (Амінопропіл), титан ізопропоксид (ТПІ), так і інші, які в синтезі сорбційних покриттів раніше не використовували: біс(триметоксисилілпропіл)амін (БІС) та N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилан (Геніосіл). Також було отримано полісилоксанові покриття з ціанопропільною, амінопропільною, фенільною функціональними групами. В роботі оптимізовано параметри синтезу, проведено оцінку стійкості покриттів за їх набуханням у різних органічних розчинниках. Нові покриття досліджено різними фізико-хімічними методами (ІЧ-спектроскопія, дериватографія, набухання в розчинниках, оптична мікроскопія).

На прикладі азобарвника з ароматичною будовою 1-фенілазо-2-нафтолу (Судану І) було досліджено сорбційні властивості покриттів, а саме кінетика сорбції, величина сорбційної ємності, залежність кількості сорбованого аналіту від концентрації в вихідному розчині, набухання покриттів, втрата маси покриттів з часом внаслідок часткового руйнування. Показано, що за сорбційною ємністю, термостійкістю, хімічною і механічною стійкістю,

кінетикою сорбції синтезовані покриття є перспективними для використання в твердофазній мікроекстракції.

У п'ятому розділі наведено приклади використання нових синтезованих покриттів при аналізі реальних зразків. За результатами оптимізації сорбції 1-фенілазо-2-нафтолу (Судану І) на покриттях якірців мішалки було розроблено методику визначення азобарвника у спеціях. Найкращим покриттям для цієї сполуки є ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Феніл. На основі проведених досліджень розроблено нову методику визначення формальдегіду та діальдегідів для водних розчинів та біологічних рідин, що включає дериватизацію ПФБГА, сорбційну екстракцію на якірці мішалки з використанням покриття ПДМС-МТМОС-ТПП-БІС-Амінопропіл у поєднанні з ГХ/ПД.

Дієвість розроблених методик підтверджується результатами аналізу зразків за методом «введено–знайдено» з відносним стандартним відхиленням (RSD) на рівні 5-10 %, ступенем повернення (relative recovery) на рівні 89-100 %. Інтервал лінійності концентрацій та межі виявлення за 3s-критерієм для альдегідів та діальдегідів відповідно дорівнюють: 40–900 і 20–400 мкг/л та 13–25 і 5–16 мкг/л. Перевагою розроблених методів ТФМЕ є відсутність впливу складної матриці біологічних зразків.

Висновки у дисертаційній роботі відповідають її змісту та поставленій меті.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх новизна, достовірність та практична значимість.

Результати дослідження і висновки, сформульовані в дисертації, не викликають сумнівів, оскільки дослідження виконано на високому науковому рівні із використанням сучасного наукового обладнання і різних методів дослідження, із залученням статистичного аналізу та перевіркою правильності визначення методом стандартних добавок.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

1. Розроблено нові сорбційні органокремнеземні покриття на якірцях магнітної мішалки для їх використання у ТФМЕ альдегідів у формі дериватів з ПФБГА.
2. Вперше синтезовано покриття на основі полідиметилсилоксану і метилтриметоксисилану з додаванням біс-(триметоксисилілпропіл)-аміну (БІС) та N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисилану (Геніосил) на якірцях магнітних мішалок, що характеризується більшою товщиною, сорбційною ємністю, механічною і хімічною стійкістю порівняно з класичними ПДМС покриттями для ТФМЕ.
3. Вперше синтезовано і досліджено органокремнеземні покриття, модифіковані одночасно титан ізо-пропоксидом, N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриетоксисиланом та амінопропільними або ціанопропільними або фенільними групами, які характеризуються більшою стійкістю до органічних розчинників порівняно з класичними, що збільшує кількість циклів їх використання та покращує відтворюваність результатів аналізу.
4. Оптимізовано умови синтезу нових ПДМС покриттів і показано їх суттєвий вплив на характеристики покриттів. Підтверджено їх придатність для використання у ТФМЕ карбонільних сполук, можливість значного покращення чутливості, зниження впливу матриці при використанні ТФМЕ з газової фази з термодесорбцією.
5. Досліджено сорбційні властивості нових покриттів на якірцях магнітної мішалки та показано, що модифіковані амінопропільними та N-(2-аміноетил)-3-амінопропільними групами покриття є більш селективними і мають більшу сорбційну ємність щодо вилучення ПФБГА дериватів альдегідів у порівнянні з класичним ПДМС покриттям, що підтверджено

на прикладі визначення формальдегіду.

6. Показано закономірності впливу розчинників на стійкість покриттів, час сорбції та десорбції, сорбційну ємність, ступені вилучення аналітів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

1. Розроблено аналітичні методики для відділення, концентрування і визначення альдегідів з використанням нових модифікованих ПДМС покриттів, які мають кращі або дуже близькі кількісні характеристики порівняно з відомими в літературі за простотою, доступністю, швидкістю. Дані методики можуть бути використаними для контролю рівня карбонільних сполук в екологічних зразках, харчових продуктах, засобах особистої гігієни в Україні.
2. Розроблені методики визначення альдегідів у безалкогольних напоях, біологічних рідинах, водах мають ряд переваг, а саме: малий об'єм зразка, мала кількість використаних реактивів і органічних розчинників, досить швидке встановлення екстракційної рівноваги, простота, доступність, екобезпечність. За експресністю, кількістю використаних розчинників та зразків, чутливістю визначення методики не поступаються кращим відомим методикам, а в деяких випадках переважають їх.

Дисертаційна робота являє собою ґрунтовне, логічно побудоване наукове дослідження, складається з анотації, вступу, 5 розділів і висновків, списку використаних джерел (100 посилань) та трьох додатків. Роботу викладено на 163 сторінках друкованого тексту. Робота містить 20 таблиць та 57 рисунків.

Повнота викладення здобувачем основних результатів дисертаційної роботи в публікаціях. За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті (1 статтю опубліковано у журналі *Toxicological and Environmental Chemistry*. 2024. 106(1–10). 168–181. <https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2368109>), яка проіндексована у бібліографічній і реферативній базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та належить до квартилю Q3; 0,319, H-індекс 52, coverage 1979–2025) та 2 статті опубліковано у фахових виданнях України (1 стаття у фаховому виданні категорії «А», *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2025, 16 (1), 130–140. <https://doi.org/10.15407/hftp16.01.130>) та належить до квартилю Q4; 0,156, H-індекс 7, coverage 2019–2024 та 1 стаття у фаховому виданні категорії «Б», *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. Том 59, № 1 (2024), 19–25, [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\)](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59))) та представлено 7 тез доповідей. Основні результати роботи повною мірою висвітлено у публікаціях. Відомості про особистий внесок дисертанта висвітлено у анотації роботи.

Наведений у публікаціях матеріал повністю відображає результати та наукові положення дисертації. Дисертаційну роботу написано українською мовою.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.

1. У тексті вказано, що для дериватів альдегідів спостерігається два або три піки ізомерів, а в таблицях 3.1 та 3.2 наведено відповідні часи утримання. Проте не уточнено, до якого саме типу ізомерії (цис-/транс-, син-/анти- тощо) належать ці форми. Доцільно було б зазначити, чи здійснювалася спроба їх ідентифікації, зокрема на основі літературних даних або з використанням додаткових аналітичних методів (наприклад, мас-спектрометрії, порівняння з еталонними зразками, теоретичного моделювання тощо).
2. У підрозділі 3.3.2 описано динаміку сорбції дериватів ароматичних альдегідів і діальдегідів, однак не наведено пояснення причин відмінностей у швидкості досягнення

- рівноваги та характері сорбції для цих двох класів сполук. Доцільно було б обґрунтувати, чому сорбція ароматичних альдегідів відбувається швидше (досягає рівноваги приблизно за 40 хв), тоді як для діальдегідів рівновага не настає навіть протягом однієї години.
3. У таблиці 3.3 представлено «Кількісні характеристики ГХ/ПД визначення діальдегідів», зокрема межі виявлення (МВ) та діапазони лінійності. Однак незрозуміло, чи наведені значення отримано для кожного індивідуального деривату окремо, чи ці характеристики розраховано за результатами одночасної дериватизації суміші чотирьох сполук. Доцільно було б чітко це уточнити.
 4. У частині, присвяченій синтезу покриттів на пластинках та якірцях мішалки і їх використанню для сорбції та визначення барвників і альдегідів, недостатньо обґрунтовано вибір реагентів для синтезу та модифікації органокремнеземних покриттів. Якщо метою було підвищення селективності сорбції, слід чітко вказати, за рахунок яких функціональних груп або хімічних властивостей покриттів досягається вибіркове вилучення ПФБГА-дериватів альдегідів та барвника Судан І.
 5. Доцільно було б розглянути, чи оцінювався вплив площі сорбенту на ефективність вилучення аналітів, зокрема, чи досліджувалась можливість збільшення розміру якірця мішалки з нанесеним покриттям з метою підвищення сорбційної ємності.
 6. Необхідно уточнити, чи проводилось дослідження залежності ефективності вилучення аналітів від швидкості обертання якірця мішалки, оскільки інтенсивність перемішування може суттєво впливати на кінетику масопереносу та сорбції з водної фази.
 7. У роботі трапляються технічні, граматичні та стилістичні помилки. Наприклад, некоректним є формулювання: «при використанні рідких покриттів аналітична речовина сорбується в екстракційну фазу, в якій молекули розчиняються молекулами покриття» (с. 119). Доцільніше вжити: «розчиняються в рідкій фазі покриття» або «в середовищі покриття». Водночас зазначені неточності не впливають на загальне розуміння змісту дисертації.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Дисертаційна робота Мосендз Анастасії Олександрівни «Твердофазна мікроекстракція альдегідів на органокремнеземних покриттях з хроматографічним визначенням» є завершеною науковою працею, виконаною автором самостійно на актуальну для України тему. Наведені зауваження в цілому не змінюють загального позитивного враження про представлену роботу, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати. Дисертація має наукову новизну та практичну цінність.

Вважаю, що за своїм науковим рівнем, практичним значенням, об'ємом експериментальних результатів, змістом дана дисертаційна робота відповідає спеціальності 102 – Хімія, вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283) та Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 зі змінами внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.22 року № 341, а її автор, Мосендз

Анастасія Олександрівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

старший науковий співробітник
Інституту колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України,
кандидат хімічних наук
Підпис ст.. наук. співроб.,
канд. хім. наук Доленко С.О.
засвідчую:



С.О. ДОЛЕНКО

Вчений секретар Інституту колоїдної хімії
та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
канд. хім. наук



Л.Ю. ЮРЛОВА

