

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Дербиной Анастасии Андреевны

**«Применение микроэмульсий типа «вода в масле» в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии»,**

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

Микроэмульсионная электрокинетическая хроматография (МЭЭКХ) — разновидность капиллярного электрофореза с использованием микроэмульсии в качестве фонового электролита — в последние годы активно востребована при определении заряженных и нейтральных аналитов. Подавляющее число работ, посвященных методу МЭЭКХ, основано на использовании в качестве фоновых электролитов микроэмульсий типа «масло в воде» (М/В). Количество публикаций, где в качестве фонового электролита используют обратные микроэмульсии «вода в масле» (В/М), крайне незначительно, и до настоящего времени аналитические возможности такого варианта электрофоретического анализа установлены не были. При этом уникальное дифильное строение В/М микроэмульсий открывает новые возможности использования их в пробоподготовке и в роли реакционных сред. Эти задачи ставятся и успешно решаются в диссертационной работе Дербиной А.А., что и определяет **актуальность** данного исследования.

Литературный обзор посвящен вопросам классификации, строения, свойств и применения микроэмульсий; основам мицеллярной (МЭКХ) и микроэмульсионной (МЭЭКХ) электрокинетической хроматографии. Особое внимание уделено различным вариантам внутрикапиллярного концентрирования в капиллярном электрофорезе (КЭ). Анализ литературных данных позволил Дербиной А.А. сформулировать собственный план экспериментальных исследований.

В процессе выполнения диссертационной работы изучено влияние состава микроэмульсии «вода в масле» на скорость миграции и селективность разделения модельной смеси неорганических анионов; рассчитаны и сопоставлены значения электрофоретических подвижностей анионов, полученных методом В/М МЭЭКХ, с другими вариантами КЭ, что выявило преимущества применения В/М микроэмульсий в качестве экстрагентов в процессе пробоподготовки объектов со сложной матрицей (продукты питания, лекарственные препараты).

Интересной и оригинальной частью диссертационного исследования является применение В/М микроэмульсий в роли реакционных сред для проведения он-лайн

дериватизации в капилляре. Установлено, что реакция значительно ускоряется в микроэмульсионной среде, не требуя дополнительного нагревания.

Диссертантом продемонстрирована возможность использования различных вариантов внутрикапиллярного концентрирования в сочетании с методом В/М МЭЭКХ, обеспечивших снижение пределов обнаружения исследуемых аналитов ~ в 1000 раз. Поскольку обратные микроэмульсии сочетают в себе одновременно полярную и неполярную фазы, обладая уникальной солубилизирующей способностью, автором диссертационной работы впервые предложен вариант свипинга для концентрирования нейтральных веществ гидрофильной природы, основанный на взаимодействии аналитов с полярными каплями В/М микроэмульсий.

Низкая электропроводность В/М микроэмульсий позволила выявить возможности сочетания электростэкинга с методом В/М МЭЭКХ, что проиллюстрировано на примерах концентрирования сахараина, ацесульфаме, аспартаме, полигексаметиленгуанидина, а также модельной смеси неорганических анионов. В отличие от обычного стэкинга с коэффициентами концентрирования ~ 10-15, электростэкинг обеспечил снижение пределов обнаружения анионов до  $10^3$  раз.

При этом показано, что в отличие от варианта М/В МЭЭКХ метод В/М МЭЭКХ непригоден для разделения нейтральных гидрофобных веществ одного гомологического ряда.

Таким образом, в диссертационной работе Дербиной А.А. выявлены возможности использования микроэмульсий типа «вода в масле» как экстрагентов при пробоподготовке, в качестве фоновых электролитов в МЭЭКХ (В/М) в сочетании с различными вариантами он-лайн концентрирования, в роли реакционных сред для проведения дериватизации непосредственно в кварцевом капилляре, а также проведена оценка областей применимости В/М МЭЭКХ на примерах анализа объектов различной природы. Все сказанное представляет несомненную **научную новизну**.

**Практическая значимость** выполненного исследования заключается в реализации выявленных закономерностей при электрофоретическом анализе реальных объектов: предложен способ чувствительного определения йодид-ионов в образцах продуктов питания методом В/М МЭЭКХ в сочетании с предварительным электростэкингом и экспрессный способ определения консервантов в майонезе методом В/М МЭЭКХ, где микроэмульсии выступали в роли экстрагентов, а также разработан чувствительный способ определения антибиотиков пенициллинового ряда методом МЭЭКХ, включающий сочетание внутрикапиллярного концентрирования с последующей он-лайн дериватизацией аналитов в

кварцевом капилляре.

По работе возникли и некоторые вопросы и замечания

1. Первое положение, выносимое на защиту гласит: *«Предположения о механизме разделения аналитов при использовании микроэмульсий «вода в масле» в качестве фоновых электролитов»*. Удалось ли получить информацию, подтверждающую предположения о механизме? Какую информацию о механизме в методе В/М МЭЭКХ несет отсутствие корреляции между  $\log R$  и электрофоретической подвижностью аналитов?
2. Что можно сказать о сравнительных оценочных характеристиках селективности электрофоретического разделения определяемых аналитов при использовании прямых и обратных мицелл?
3. Почему модельная система анионов (Рис.37, стр. 88) не содержала хлорид-ионы и не означает ли, что размывание аналитического сигнала бромид-иона в реальном объекте обусловлено тем, что не разделяются пики, соответствующие хлорид- и бромид-ионам (стр.85)?
4. Чем объяснить представленную на рис. 34 (стр.82) зависимость электрофоретической подвижности неорганических анионов от варианта электромиграционных методов в случае КЭ и В/М МЭЭКХ: подвижность аналитов практически не меняется?
5. Имеется ряд замечаний стилистического характера. На стр. 29 (лит.обзор): спирты бутанол-2 и изопропиловый — не являются спиртами с разветвленным углеродным скелетом; в табл. 8 приведены не *«эффективность разделения»*, а значения эффективностей для каждого из подсластителей; фраза *рассчитаны метрологические характеристики предложенного способа определения ампициллина и амоксициллина* - не совсем удачная формулировка для вывода.

Возникшие вопросы не снизили самого благоприятного впечатления от диссертационной работы, основное содержание которой изложено в 10 публикациях: 4 статьи и 6 тезисов докладов. Работа прекрасно оформлена, хорошо изложена и практически не содержит опечаток.

Диссертация Дербиной Анастасии Андреевны «Применение микроэмульсий типа «вода в масле» в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, является завершённой научно-квалификационной работой,

выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки с использованием современных концепций и экспериментальных методологий.

По **актуальности** решаемой задачи, **научной новизне** полученных результатов, **практической значимости** и объему выполненных исследований диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Дербина Анастасия Андреевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — Аналитическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования (ФГБОУ ВО) «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии СПбГУ

профессор по кафедре органической химии,  
доктор химических наук

Людмила Алексеевна Карцова

Почтовый адрес: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский проспект 26.

Телефон: 8(812)-428-40-44 Электронная почта: [kartsova@gmail.com](mailto:kartsova@gmail.com)

Подпись Карцовой Л.А. заверяю



В диссертационный совет Д 501.001.88 при  
Федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет им. М.В.Ломоносова от  
Карцовой Людмилы Алексеевны

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите  
диссертации Дербиной Анастасии Андреевны на тему: «Применение микроэмульсий типа  
«вода в масле» в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии»

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Карцова Людмила Алексеевна
2. Доктор химических наук (02.00.02 - Аналитическая химия), профессор кафедры органической химии Института химии СПбГУ
3. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»  
г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.
4. 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, Институт химии СПбГУ. +7 (812)-428-40-44 [kartsova@gmail.com](mailto:kartsova@gmail.com)
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

1. L.A.Kartsova, E.V.Ob'edkova. Chromatographic and Electrophoretic Profiles of Biologically Active Compounds for the Diagnosis of Various Diseases // Journal of Analytical Chemistry, 2013, Vol. 68, No. 4, pp. 291–299.
2. Капиллярный электрофорез» (под ред. д.х.н. Л.А.Карцовой). В серии Проблемы аналитической химии. Т.18. М. Наука. 2014. 444 С.
3. L A Kartsova, E A Bessonova. Biomedical applications of capillary electrophoresis. RUSS CHEM REV, 2015, 84 (8), 860–874.
4. D. V. Dzema, L. A. Kartsova, G. A. Emelianov, and E. A. Sukhomlinova. New Highly Fluorinated Polymers: Modifiers of Chromatographic and Electrophoretic Systems. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, Vol. 51, No. 6, pp. 1100–1109.
5. N. Polikarpov, V. Potolytsyna, E.Bessonova,S.Trippa,D. Appelhans, B. Voita, L. Kartsova. Dendritic glycopolymers as dynamic and covalent coating in capillary electrophoresis: View on protein separation processes and detection of nanogram-scaled albumin in biological samples. Journal of Chromatography A, 1378 (2015) 65–73.

Доктор химических наук (02.00.02), профессор кафедры органической химии Института химии СПбГУ

  
/Л.А. Карцова/

Подпись Л.А. Карцовой ЗАВЕРЯЮ

