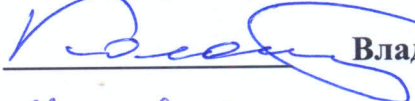


УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Института геохимии и аналитической химии им.
В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
д.х.н., профессор


Владимир Пантелеймонович Колотов
«26» января 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Дербиной Анастасии Андреевны на тему «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

Метод микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ), являющийся одной из наиболее перспективных разновидностей капиллярного электрофореза, активно развивается и все чаще используется для анализа косметических, фармацевтических препаратов и пищевых объектов. В рамках данного метода в качестве буферных электролитов широко используются прямые микроэмульсии типа «масло в воде» (М/В). Применению же обратных микроэмульсий типа вода в масле» (В/М) в МЭЭКХ посвящено лишь несколько работ, на данный момент этот метод остается практически не изученным. Уникальное дифильное строение микроэмульсий В/М открывает возможности их использования в пробоподготовке и в роли реакционных сред. В связи с этим постановка задачи диссертационной работы Дербиной А.А., посвященной разработке подхода к применению микроэмульсий В/М в капиллярном электрофорезе в роли фоновых электролитов, в качестве экстрагентов, а также сред для проведения реакций дериватизации является обоснованной и, несомненно, **актуальной**.

Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов.

Проведена оценка применимости метода В/М МЭЭКХ на примере определения веществ различной полярности в сравнении с вариантом М/В МЭЭКХ, рассчитаны электрофоретические подвижности неорганических анионов, полученные методом В/М МЭЭКХ и другими вариантами капиллярного электрофореза. Продемонстрирована возможность сочетания различных способов внутрикапиллярного он-лайн концентрирования с изучаемым методом, позволяющих добиться 1000-кратного снижения пределов обнаружения ионогенных аналитов. Вариант свипинга, обычно применяемый в капиллярном электрофорезе для концентрирования гидрофобных незаряженных аналитов, впервые предложено применять в методе В/М МЭЭКХ для концентрирования полярных веществ неионогенной природы.

Продемонстрированы преимущества использования микроэмульсий В/М в качестве экстрагентов в пробоподготовке продуктов питания и фармацевтических препаратов. Растворение образцов в небольшом объеме обратных микроэмульсий позволяет значительно упростить эту стадию и сократить ее время с 2 часов до 2 мин. Выявлено, что реакции дериватизации органических соединений значительно ускоряются в среде микроэмульсий В/М, при этом не требуется дополнительного нагревания, что делает возможным проведение такого рода реакций в капилляре в он-лайн режиме.

Практическая значимость работы. Предложены способы чувствительного определения йодид-иона в продуктах питания (куриных яйцах и морской капусте) методом В/М МЭЭКХ в сочетании с предварительным электростэкингом. Разработан экспрессный и простой способ определения сорбиновой и бензойной кислот в образцах майонеза, предусматривающий использование микроэмульсий В/М в роли экстрагентов в пробоподготовке. Предложенная методика высокочувствительного определения ампициллина и амоксициллина методом МЭЭКХ, предполагающая проведение реакции дериватизации в капилляре, апробирована на примере анализа биологической жидкости.

Структура диссертации. Диссертационная работа содержит все обязательные компоненты кандидатской диссертации и состоит из введения, обзора литературы, главы «Аппаратура, материалы и техника эксперимента», четырех глав, в которых изложены

результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов и списка цитируемой литературы (162 наименования). Работа изложена на 155 страницах, содержит 62 рисунка и 17 таблиц.

В *литературном обзоре*, представленном в первой главе, систематизированы данные о строении и свойствах микроэмульсий, применении их в различных методах аналитической химии и других областях. Сделанные на основании обзора литературы выводы подтверждают актуальность выбранной темы исследования.

В *экспериментальной части* диссертационной работы подробно охарактеризованы реагенты, аппаратура и техника измерений, приведены описания способов приготовления микроэмульсий и пробоподготовки исследуемых образцов.

Основная часть работы изложена в главах 3-6. В *третьей главе* проведена оценка применимости метода В/М МЭЭКХ на примере определения веществ различной полярности, исследовано влияние состава микроэмульсии В/М на скорость миграции, селективность и эффективность разделения модельной смеси неорганических анионов методом МЭЭКХ, а также проведено сравнение электрофоретических подвижностей неорганических анионов, полученных методом В/М МЭЭКХ и другими вариантами капиллярного электрофореза.

Четвертая глава посвящена оценке возможности сочетания различных вариантов он-лайн концентрирования с методом В/М МЭЭКХ и примеры практического применения предложенных подходов для анализа реальных объектов.

В *пятой главе* изучено применение микроэмульсий В/М в качестве экстрагентов в пробоподготовке при анализе объектов со сложной матрицей (продуктов питания, фармацевтического препарата на липофильной основе).

Шестая глава посвящена использованию микроэмульсий В/М и М/В в качестве реакционных сред на примере проведения реакции дериватизации антибиотиков пенициллинового ряда (ампициллина и амоксициллина) и гексаметилендиамина. Показана возможность дополнительного сочетания предложенных подходов с различными вариантами он-лайн концентрирования аналитов, что позволяет значительно снизить пределы обнаружения определяемых веществ ($C_{\text{мин}} = 0.6$ мкг/л).

Достоверность и надежность. Представленные в работе обзор литературы, результаты исследований, их обсуждение и обоснованность выводов выполнены на высоком научно-методическом уровне. Поставленная цель диссертационной работы достигнута, задачи исследований успешно решены. Стоит подчеркнуть значительный объем проделанной работы, ее четкую логику и структуру. Автор демонстрирует высокий уровень владения материалом исследований, базирующийся на современных публикациях по тематике диссертации.

Апробация и публикации. Результаты исследований прошли широкую апробацию, докладывались на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты работы изложены в 4 статьях, 3 из которых включены в перечень ВАК, и 6 тезисах докладов на научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Предложенные методы, подходы и полученные результаты могут быть использованы в ВУЗах и научных учреждениях, работающих в области хроматографических методов анализа – в Московском, Санкт-Петербургском, Владимирском, Саратовском, Самарском, Казанском, Воронежском государственных университетах, Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, а также заводских и испытательных лабораториях.

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. Диссертационная работа Дербиной А.А. хорошо изложена и оформлена, что свидетельствует о высокой квалификации автора работы.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Как оценивали стабильность исследуемых микроэмульсий типа «вода в масле»? Влияет ли длительное использование данных фоновых электролитов на стабильность используемых в работе кварцевых капилляров?
2. В качестве модельной смеси определяемых веществ, на примере которой проводили оценку влияния состава обратных микроэмульсии на селективность и

эффективность разделения аналитов, была выбрана смесь 5 неорганических анионов. Чем обусловлен такой выбор? Существует ли возможность определения более широкого круга анионов?

3. На рис. 45 и 47 представлены электрофореграммы реальных образцов продуктов питания, однако выглядят они как электрофореграммы чистых растворов. Число посторонних пиков, которые могли бы оказывать мешающее влияние на определение основного компонента, крайне незначительно. Как можно объяснить данные результаты?

Замечания имеют частный характер и не отражаются на общей положительной оценке работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней. Содержание диссертации Анастасии Андреевны Дербиной соответствует паспорту заявленной специальности. По объему, актуальности темы, методическому уровню, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих значение для развития аналитических возможностей и методологии капиллярного электрофореза, а ее автор – Дербина Анастасия Андреевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на семинаре лаборатории концентрирования
ГЕОХИ РАН 25 января 2016 г.

Заведующий лабораторией концентрирования
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН



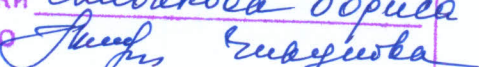
Спиваков Борис Яковлевич

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19,

Электронная почта: spivakov@geokhi.ru

26 января 2016 г.



Подпись руки Спивакова Бориса Яковлевича
удостоверяю

Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

Сведения о ведущей организации

по диссертации Дербиной Анастасии Андреевны на тему «Применение микроэмульсий типа “вода в масле” в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии», 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 учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ГЕОХИ РАН
Ведомственная принадлежность	Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)
Место нахождения	г. Москва, ул. Косыгина, д. 19
Почтовый индекс, адрес организации	119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19
Телефон	+7 (499) 137-14-84
Адрес электронной почты	geokhi.ras@relcom.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.geokhi.ru/
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Vanifatova, N., Rudnev, A., Spivakov, B. A new approach to the studies of submicron particle suspensions based on the effect of pressure in capillary zone electrophoresis (2013) <i>Electrophoresis</i>, 34 (15), pp. 2145-2151. 2. Vanifatova, N.G., Spivakov, B.Ya., Kamyshny, A. Comparison of potential of capillary zone electrophoresis and Malvern's improved laser Doppler velocimetry for characterisation of silica nanomaterials in aqueous media (2011) <i>International Journal of Nanoparticles</i>, 4 (4), pp. 369-380. 3. Fedotov, P.S., Savonina, E.Yu., Spivakov, B.Ya., Wennrich, R. Possibilities for the harmonization of methods of the dynamic fractionation of elements in soils and bottom sediments (2012) <i>Journal of Analytical Chemistry</i>, 67 (10), pp. 851-861. 4. Timerbaev A.R. Element speciation analysis using capillary electrophoresis: twenty years of development and applications (2013) <i>Chemical Review</i>, № 113, pp. 778-812. 	

5. Oszałdowski S., Roberts K.P., Timerbaev A.R. Capillary zone electrophoresis of quantum dots dispersed in mixed micelles: New evidence of the concentration effect (2013) Journal of Chromatography A, v. 1305, pp. 320-327.
6. Соин А.В., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Динамическое экстрагирование в микроколонке как способ пробоподготовки загрязненных нефтью почв (2014) Журнал аналитической химии, Т. 69, № 1, с. 16-20.
7. Timerbaev A.R., Kubáň P. Inorganic analysis using CE: Advanced methodologies to face old challenges (2014) Electrophoresis, V.35, pp. 225-233
8. Matczuk M., Foteeva L.S., Jarosz M., Galanski M., Keppler B.K., Hirokawa T., Timerbaev A.R. Can neutral analytes be concentrated by transient isotachopheresis in micellar electrokinetic chromatography and how much? (2014) Journal of Chromatography A, V.1345, pp. 212-218.
9. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Katasonova O.N. Field-flow fractionation of nano- and microparticles in rotating coiled columns (2015) Journal of Chromatography A, V.1381, pp.202–209
10. Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Темердашев З.А., Карандашев В.К., Спиваков Б. Я. Суспензионные колонки с удерживаемыми в ультразвуковом поле зернистыми сорбентами для выделения и определения редкоземельных элементов в винах (2015) Журнал аналитической химии, 70 (12), с. 1265-1270.
11. Ермолин М.С., Федотов П.С., Смирнов К.Н., Катасонова О.Н., Спиваков Б.Я., Шпигун О.А. Проточное фракционирование микрочастиц во вращающейся спиральной колонке при наработке сорбционных материалов (2015) Журнал аналитической химии, 70 (10), с. 1049-1055.
12. Shkinev, V.M., Mokshina, N.Ya., Khokhlov, V.Yu., Spivakov, B.Ya. Extraction of biologically active compounds in two-phase aqueous systems based on poly-N-vinylpyrrolidone (2013) Doklady Chemistry, 448 (2), pp. 49-51.
13. Spivakov, B.Y., Shkinev, V.M., Danilova, T.V., Knyazkov, N.N., Kurochkin, V.E., Karandashev, V.K. Suspension column for recovery and separation of substances using ultrasound-assisted retention of bead sorbents (2012) Talanta, 102, pp. 88-92.
14. Fedotov, P.S., Vanifatova, N.G., Shkinev, V.M., Spivakov, B.Y. Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media (2011) Analytical and Bioanalytical Chemistry, 400 (6), pp. 1787-1804.

Заместитель директора
ГЕОХИРАН
д.х.н., профессор



Колотов В.П.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК
(ГЕОХИ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19
Для телеграмм: Москва, В-334, ГЕОХИ РАН. Телефон: (499) 137 14 84.
Телефакс: (495) 938 20 54. Эл.почта: geokhi.ras@elcom.ru

Исх. № 13110- 01-2115, 1/64

" 28 " января 20 16 г.

Химический факультет ФГБОУ ВО
Московского государственного
Университета имени М.В.Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва
119991, ГСП-1
Д 501.001.88
Ученому секретарю, к.х.н.,
Моногаровой О.В.

Глубокоуважаемая Оксана Викторовна!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) согласно выступить в качестве ведущей организации по защите кандидатской диссертации Дербиной Анастасии Андреевны на тему «Применение микроэмульсий типа “вода в масле” в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Заместитель директора
ГЕОХИ РАН
д.х.н., профессор



Колотов В.П.