

## ОТЗЫВ

о кандидатской диссертации Толмачевой Наталии Геннадьевны

*"Новый подход к использованию микроэмульсий для извлечения и концентрирования органических гидрофобных соединений с последующим хроматографическим определением"*,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертационная работа Н.Г. Толмачевой связана с решением важной для аналитической химии проблемы – увеличением эффективности и селективности концентрирования и разделения сложных смесей веществ, оказывающих высокую экологическую нагрузку на объекты окружающей среды и человека. Речь идёт о таких известных загрязнителях как полиароматические углеводороды (ПАУ) и диалкилфталаты (ДАФ). Основными методами определения этих соединений остаются различные варианты газовой и жидкостной хроматографии. Несмотря на достигнутые успехи, имеется ряд трудностей, связанных с полнотой и селективностью извлечения указанных соединений из природных матриц, а также относительно высоким временем проведения анализа. Использование различных организованных сред в составе хроматографических фаз открывает большие возможности в решении этой проблемы и уже нашло практическое применение в ряде хроматографических методик по определению лекарств, токсикантов, биомолекул и других природных соединений в сложных по составу матрицах. Одним из ярких примеров использования организованных сред в экстракции и хроматографии является применение микроэмульсий – гибкого инструмента анализа, благодаря возможности варьирования состава и свойств водно-органической микрогетерогенной системы. В этой связи, **актуальность** и **практическая значимость** работы Н.Г. Толмачевой не вызывают сомнений и связаны с решением важной проблемы применения водно-органических супрамолекулярных систем в экстракции и аналитической хроматографии опасных природных загрязнителей.

Диссертация Н.Г. Толмачевой имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературных данных (глава 1), экспериментальную часть с подробным описанием аппаратуры, материалов и техники измерений (глава 2), обсуждение результатов (главы 3-5), выводы и список использованной литературы (158 источников). Диссертация изложена на 114 стр., содержит 32 таблицы и 28 рисунков. Диссертационная работа аккуратно оформлена, содержит оглавление, список сокращений и условных обозначений, написана с применением современной номенклатуры в области аналитической химии и методов разделения, включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов, таблицы, графики и фотографии содержат исчерпывающую информацию по полученным новым данным.

В первой главе диссертации представлен подробный критический обзор литературных данных по классификации, составу, строению и свойствам микроэмульсий – сложных многокомпонентных микрогетерогенных систем с небольшим размером капель (10-200 нм). Подробно рассматриваются такие важнейшие характеристики мицеллярных и микроэмульсионных систем как критическая концентрация мицеллообразования, точки Крафта и помутнения, полиморфизм мицелл, гидрофильно-липофильный баланс молекул ПАВ, солубилизация высоколипофильных веществ в мицеллярных растворах и т.д. Особое место в обзоре литературы уделено различным областям применения мицеллярных и микроэмульсионных растворов. Так, автор диссертации отмечает особые солубилизационные свойства изученных систем, связанные прежде всего со способностью микроэмульсий растворять как полярные, так и неполярные соединения, что подтверждается большим числом примеров из аналитической практики. Строго аргументировано показано, что уникальные свойства микроэмульсий и мицеллярных растворов легли в основу нового способа разделения, выделения и концентрирования - мицеллярной экстракции – одного из наиболее перспективных в настоящее время вариантов экстракционных методов разделения и концентрирования. Четко и последовательно обсуждаются возможности и ограничения использования микроэмульсий и мицеллярных растворов при селективном извлечении различных групп соединений из сложных по составу матриц: высокомолекулярных биологически активных веществ (лекарственные вещества, пищевые добавки,

красители и т.д.); ионов металлов; полиароматических углеводов и др. Отмечается преимущества использования рассмотренных микрогетерогенных систем по сравнению с другими используемыми в анализе техниками – простота проведения пробоподготовки, использование менее токсичных растворителей, возможность влияния на селективность и полноту извлечения за счет направленного варьирования состава микроэмульсии. Особый акцент в обзоре литературы сделан на анализ состояния исследований в области концентрирования и хроматографического определения полиароматических углеводов (ПАУ) и диалкилфталатов (ДАФ). Отмечаются особенности определения этой группы веществ, обусловленные прежде всего низкими значениями ПДК и небольшой групповой селективностью большинства применяемых на практике растворителей в отношении всех определяемых ПАУ. Автор диссертации акцентирует внимание на том, что в литературе отсутствуют примеры одновременного извлечения и концентрирования ПАУ с использованием микроэмульсий. На основании детального изучения состояния исследований в данной области аналитической химии удачно сформулирована одна из основных задач диссертации – подбор такого состава микроэмульсии, которая позволила бы количественно извлекать ПАУ из природной матрицы и эффективно концентрировать их в одной из фаз после расслаивания. К аналогичным выводам автор диссертации пришла и при анализе перспектив использования микроэмульсий для извлечения и концентрирования ДАФ. Таким образом, анализ данной литературы однозначно показывает **актуальность** и **перспективность** сформулированной темы исследования, поскольку вопросы по использованию микроэмульсий для одновременного извлечения и концентрирования органических соединений различной природы из объектов со сложной матрицей и возможность комбинирования микроэмульсионной пробоподготовки с последующим хроматографическим определением до настоящего времени остаются малоизученными, несмотря на очевидные преимущества в их практической реализации по сравнению с другими альтернативными методами. Резюмируя анализ первой главы диссертации можно заключить, что после соответствующего оформления можно рекомендовать обзор литературы к публикации в центральном издании в качестве обзорного сообщения.

В диссертационной работе тщательно изложены методы исследования и техника эксперимента. Подробно описаны использованные автором исходные реактивы, материалы и их основные физико-химические параметры. Детально и грамотно описаны этапы подготовки использованных микроэмульсий для исследования, методики и условия выполнения хроматографических измерений, описаны методы обработки первичных экспериментальных данных, а также результаты статистической обработки данных. Особо отмечу тот факт, что значительная часть экспериментальных данных в условиях выполненного эксперимента получена впервые. На высоком методическом уровне описана процедура получения микроэмульсий, механизм их разрушения, влияние различных факторов на термодинамическую устойчивость и распределение целевых аналитов в рассмотренных микрогетерогенных системах. Все представленные в работе экспериментальные данные получены автором лично, либо при его непосредственном участии, что подтверждается достаточно большим числом устных сообщений, сделанных Н.Г. Толмачевой на профильных конференциях разного уровня.

Выполненное в диссертации Н.Г. Толмачевой отличается **научной новизной** и **оригинальностью**. Предложен новый подход к извлечению и концентрированию органических гидрофобных соединений с помощью микроэмульсий. Данное диссертационное исследование сочетает в себе не только решение узко прикладных аналитических задач с применением микроэмульсий в экстракции, но и затрагивает фундаментальные проблемы механизма распределения в микрогетерогенных системах с участием организованных сред. Безусловно, большой теоретический интерес имеют данные по обнаруженным зависимостям между составом эмульсий, природой извлекаемого вещества и внешними условиями определения. Нет сомнений в том, что дальнейшее развитие работы в этом направлении позволит выработать надежные критерии подбора состава микрогетерогенной системы для максимально полного и селективного извлечения целевых аналитов из сложной природной матрицы. В диссертации Н.Г. Толмачевой показана **перспективность использования** микроэмульсий для экспрессного и количественного извлечения ПАУ и ДАФ из объектов со сложной мат-

рицей. Предложенные новые аналитические решения по определению этих соединений могут рассматриваться как готовые аналитические методики, характеризующиеся высокой воспроизводимостью, селективностью и низкими пределами обнаружения. Интересными и важными следует считать данные по упрощению процедуры извлечения и концентрирования целевых компонентов по сравнению с альтернативными методиками. Так, время подготовки сокращается в 4.5 раза (с 90 до 20 минут) при количественном извлечении веществ. Это определяет высокую **практическую направленность** результатов.

К числу, безусловно, важных результатов следует отнести данные по способу расслоения микроэмульсии путём добавления избытка ионов кальция. Определена концентрация ионов-осадителя, при котором микроэмульсия расслаивается на две фазы при полном осаждении додецилсульфат-ионов, что позволяет определять целевые гидрофобные компоненты в органической фазе. Не вызывает сомнений тот факт, что предложенный способ одновременного определения десяти ПАУ в почве с применением техники мицеллярной экстракции с дальнейшим анализом концентрата методом ВЭЖХ-ФЛД будет востребован на практике и использован коллегами-аналитиками. Примечательно, что определение ПАУ предложенным способом обеспечивает в 5-20 раз более высокую чувствительность, чем по двум альтернативным аттестованным методикам определения ПАУ в почве. К тому же время проведения анализа сокращается в 3-4.5 раза.

Интересным и перспективным следует считать установленную на примере определения ДАФ возможность комбинирования микроэмульсионной пробоподготовки с последующим анализом пробы методом ГХ-МС. Подобран такой состав многокомпонентной микроэмульсии, при котором достигается высокая степень извлечения для всех рассмотренных ДАФ. Несомненно важным результатом следует считать полученную зависимость между липофильностью ( $\log P$ ) соединений и степенью распределения, позволяющую прогнозировать распределение не вошедших в число исследованных соединений группы ДАФ. Необходимо подчеркнуть, что наряду с результатами определения по модельным смесям, в диссертации представлен достаточно большой объём данных по применению предложенных аналитических решений к реальным объектам (вода, почва). В порядке пожелания на будущее хотелось бы обратить внимание авторов на необходимость патентования результатов своих исследований с целью закрепления приоритета в области выполняемых исследований.

Судя по материалам диссертации и автореферату автор диссертации является **сложившимся специалистом** в области аналитической химии и хроматографии органических соединений, превосходно владеет различными методами газовой и жидкостной хроматографии, масс-спектрологии, экстракции и супрамолекулярной химии. Достигнутый научный уровень выполненного диссертационного исследования, безусловно, характеризует Н.Г. Толмачеву как самостоятельного и сложившегося учёного-химика в области аналитической химии и неразрывно связанных с ней областями химии - физической, коллоидной и органической химии.

**Достоверность** полученных в диссертации Н.Г. Толмачевой результатов и выводов подтверждается их согласием с данными литературы, внутренней непротиворечивостью результатов эксперимента с известными теоретическими положениями, выраженным физическим смыслом полученных величин и закономерностей, адекватным использованием совокупности современных физико-химических методов анализа, а также подробным статистическим анализом погрешностей выполненного эксперимента. Детальное описание экспериментальной части диссертации, включая технические особенности использованных методик и оборудования, служат надёжным критерием воспроизводимости полученных новых экспериментальных данных.

Работа прошла очень **необходимую апробацию**. Результаты и выводы диссертации доложены и обсуждены на представительных международных и всероссийских конференциях. По материалам выполненного исследования опубликовано 3 статьи в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ, а также тезисы 4 докладов. Особо подчеркну, что результаты диссертационной работы получены при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда. Последнее ещё раз подтверждает высказанный выше тезис о практической важности, востребованности и актуаль-

ности исследований в области использования организованных сред и супрамолекулярных систем в современной аналитической химии. Диссертационная работа Н.Г. Толмачевой хорошо структурирована, лаконично изложена и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (п.2, 7, 8, 13,14 и 15).

Диссертационная работа Н.Г. Толмачевой не лишена **отдельных недостатков** и связанных с ними **вопросов**.

1. На стр.5 автореферата допущена неточность – в апробации работы указано 8 публикаций автора, в то время как число перечисленных в автореферате публикаций по теме диссертации составляет лишь 7.

2. Требуется пояснения тезис автора диссертации о том, что "*...Если каким-либо образом разрушить МЭ, то образуются две несмешивающиеся фазы, причем соединения, находившиеся в них будут сконцентрированы за счет уменьшения объема каждой из фаз...*" (стр. 56 диссер.). О каком уменьшении объема идет речь? Разве суммарный объем микроэмульсионных капель не равен объему органической фазы после расслоения системы?

3. Каким образом была рассчитана величина степени извлечения и почему для ряда изученных систем она оказывается больше 100%?

4. Почему для удаления ДДСН использовали твердый хлорид кальция, а не его водный раствор?

5. Показанный в диссертации рост коэффициента концентрирования БаП в органической фазе с ростом температуры носит общий характер для ПАУ или справедлив только для БаП? При какой температуре рекомендуется концентрировать исследованные в работе ДАФ?

6. Насколько сильно зависит степень концентрирования от параметра гидрофобности ( $\log P$ ) исследованных, которые существенно изменяются в ряду исследованных соединений? Влияет ли состав микроэмульсии на селективность извлечения целевых аналитов или речь может идти только о групповом извлечении ПАУ и ДАФ?

7. Чем подтверждается тезис автора диссертации о том, что с ростом времени расслаивания "*БаП начинает мигрировать из объема органической фазы к границе раздела двух фаз и/или сорбироваться на образовавшемся осадке додецилсульфата кальция*"? Почему, например, не происходит адсорбции БаП осадке додецилсульфата кальция при меньших временах расслаивания? Наблюдаются ли подобные закономерности для других аналитов?

Важно подчеркнуть, что сделанные замечания не снижают общей, безусловно, **положительной оценки** диссертационного исследования Н.Г. Толмачевой и могут по ряду позиций рассматриваться как элементы научной дискуссии.

Результаты работы **могут быть использованы** в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Самарском университете им. С.П. Королева (г. Самара), Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург), Башкирском государственном университете (г. Уфа), Приволжском федеральном университете (г. Казань), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва), Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (г. Москва) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по аналитической химии, методам извлечения, концентрирования и пробоподготовки, супрамолекулярной химии, структуре и свойствам мицеллярных растворов, хроматографии, нефтехимии, фармацевтической, экологической и пищевой химии и др.. Важно отметить, что предложенные новые составы микроэмульсионных систем, а также разработанные с их помощью способы одновременного определения большого числа экологически опасных соединений, характеризующиеся превосходными метрологическими показателями по сравнению с применяемыми аттестованными методиками, будут полезны и востребованы специалистами аналитических лабораторий, выполняющих большой объем пробоподготовки и рутинных хроматографических измерений.

Диссертационная работа Н.Г. Толмачевой "Новый подход к использованию микроэмульсий для извлечения и концентрирования органических гидрофобных соединений с последующим хроматографическим определением" соответствует требованиям пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, как научная квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для развития методов разделения, концентрирования и идентификации экологически опасных органических соединений, развития методологии комплексного определения состава многокомпонентных систем посредством интегрированных методов анализа, а также расширения сферы практического применения организованных сред в решении различных аналитических проблем, а сама диссертант Н.Г. Толмачева, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(специальности 02.00.04 – физическая химия и  
02.00.02 – аналитическая химия),

доцент кафедры аналитической и физической химии

химико-технологического факультета Самарского

государственного технического университета

(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Самарский государственный технический университет,

химико-технологический факультет, кафедра аналитической

и физической химии

e-mail: snyashkin@mail.ru

тел.: (846) 3222251

Яшкин Сергей Николаевич

11 мая 2017 года

Подпись д.х.н., доцента Яшкина С.Н. заверяю  
Ученый секретарь СамГТУ, д.т.н.



Ю.А. Малиновская

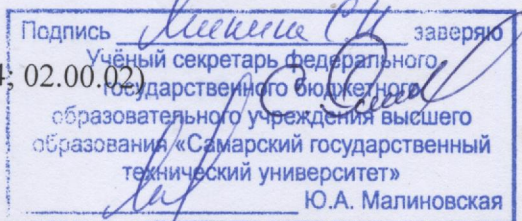
В диссертационный совет Д 501.001.88  
при Федеральном государственном бюджетном об-  
разовательном учреждении высшего образования  
«Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова»  
от Яшкина Сергея Николаевича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертационной работы Толмачевой Наталии Геннадьевны "Новый подход к использованию микроэмульсий для извлечения и концентрирования органических гидрофобных соединений с последующим хроматографическим определением", представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

О себе сообщаю следующие сведения.

1. Яшкин Сергей Николаевич
2. Доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия; 02.00.02 - Аналитическая химия), доцент
3. Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»), химико-технологический факультет, кафедра аналитической и физической химии
4. Адрес места работы: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет». Телефон: (846) 322-22-51; эл. почта: snyashkin@mail.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
  - А.В. Базилин, Е.А. Яшкина, С.Н. Яшкин. Хроматографическое изучение комплексообразования производных адамантана с  $\beta$ -циклодекстрином // Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, Т.65, №1, С.103-109;
  - С.Н. Яшкин, А.В. Базилин, Е.А. Яшкина. Термодинамические характеристики сорбции производных адамантана в глицерине с добавками  $\beta$ -циклодекстрина в условиях равновесной газожидкостной хроматографии // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2016, Т.52, №6, С.593-603;
  - Е.А. Яшкина, Д.А. Светлов, С.Н. Яшкин. Влияние комплексообразования "сорбат- $\beta$ -циклодекстрин" на удерживание производных анилина на графитоподобном адсорбенте в условиях ВЭЖХ // Журнал физической химии, 2015, Т.89, №10, С.1651-1660;
  - Д.А. Светлов, Е.А. Яшкина, А.С. Попов, С.Н. Яшкин. Энтропийные характеристики производных бензола при адсорбции на графитоподобном адсорбенте из разбавленных водно-метанольных растворов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии // Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, Т.64, №2, С.458-463;
  - С.Н. Яшкин, Ю.А. Агеева. Сорбция производных адамантана на модифицированной полиэтиленгликолем графитированной термической саже // Журнал физической химии, 2014, Т.88, №4, С.704-713;
  - С.Н. Яшкин. Энтропийные характеристики адсорбции молекул н-пентана, бензола и ацетонитрила на поверхности непористых углеродных адсорбентов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, Т.63, №3, С.582-590;
  - A.M. Scott, L. Gorb, E. Burns, S.N. Yashkin, F.C. Hill, J. Leszczynski. Toward accurate and efficient predictions of entropy and Gibbs free energy of adsorption of high nitrogen compounds on carbonaceous materials // The Journal of Physical Chemistry C, 2014, V.118, №9, P.4774-4783.

Доктор химических наук (02.00.04; 02.00.02)



С.Н. Яшкин