

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
и цифровому развитию ФГБОУ ВО

«СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,

д.ф.м.н., профессор
Алексей Александрович Короновский



«10» июня 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Сауд Али Мунир на тему «Разделение и определение фенилаланина и хлорида натрия при нейтрализационном диализе и электродиализе с использованием мембран с разной массовой долей сульфокатионообменной смолы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Сауд Али Мунир посвящена решению актуальной научной задачи аналитической химии – усовершенствованию способов мембранного разделения и совместного спектроскопического определения нейтральных аминокислот и минеральных компонентов в водных растворах.

Общая тенденция к автоматизации химического анализа вызывает растущий интерес аналитиков к мембранному разделению. Указанная тенденция проявляется в неуклонном росте числа публикаций по использованию мембранных методов разделения в химическом анализе. Мембранные методы разделения позволяют решить проблемы пробоподготовки в лабораторных и промышленных анализаторах. От правильно проведенной пробоподготовки в значительной мере зависит достоверность результатов химического анализа. Роль методов разделения при проведении этапа подготовки пробы усиливается вследствие возрастающих требований к чувствительности анализа и его правильности. Преимущества мембранных

методов – простота и компактность аппаратного оформления, экологическая чистота, непрерывность процесса, возможность его автоматизации. Поэтому диссертационная работа Сауд Али Мунир, посвященная развитию мембранных методов разделения аминокислотных проб сложного состава является актуальной и значимой в научном и прикладном аспектах для решения задач пробоподготовки и повышения аналитических свойств компонентов.

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация изложена на 172 страницах машинописного текста, включает 70 рисунков и 19 таблиц. Список литературы содержит 183 наименования. Диссертационная работа Сауд Али Мунир состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы.

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, цель и задачи работы, описание положений, составляющих научную новизну и практическую значимость, и выносимых на защиту. Кратко охарактеризована методология проведенного исследования, структура диссертации, личный вклад автора в работу, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

Глава 1 представляет собой обзор литературных источников, посвященных современным мембранным методам выделения, разделения и очистки аминокислот. Проанализированы современные представления о методах определения аминокислот. Обобщены данные литературы о влиянии матричного компонента при определении щелочных и щелочноземельных металлов атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени. На основе анализа литературных данных проведено обоснование выбора цели, задач и методов исследования.

В главе 2 представлены объекты, методы и методики исследования. Описаны методы нахождения физико-химических характеристик и структуры экспериментальных и промышленных ионообменных мембран. Рассмотрены свойства ароматической аминокислоты фенилаланина как органического амфолита. Даны схемы мембранных пакетов для осуществления нейтрализационного диализа и электродиализа, а также методики их проведения. Для исследования оптических шумов в электромембранной системе был применены Вейвлет и Фурье-анализ.

В главе 3 представлены результаты по разработке способа совместного определения фенилаланина и хлорида натрия спектроскопическими методами в

разбавленных водных растворах произвольной кислотности и результаты его апробации в модельных растворах, фармацевтических препаратах, а также для контроля содержания компонентов после разделения мембранными методами. Обоснован выбор аналитической формы аминокислоты в виде аниона для проведения спектрофотометрического анализа с максимальной чувствительностью и точностью. Приведены регрессионные уравнения, позволяющие осуществить выбор аналитической длины волны при любой произвольной величине рН раствора. Показана эффективность предложенного способа для определения фенилаланина в образце препарата "L-Фенилаланин" (Protein company, Россия) методом добавок.

Проверкой значимости разности между величинами коэффициентов чувствительности градуировочных графиков доказан статистически значимый характер влияния фенилаланина на определение натрия атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени в области разбавленных растворов. Предложена приводящая к минимизации систематической погрешности процедура определения натрия, заключающаяся в учете вклада в аналитический сигнал пламено-фотометрического анализатора отклика фенилаланина, концентрация которого предварительно определена методом абсорбционной молекулярной спектроскопии.

В главе 4 изучена возможность повышения эффективности разделения нейтральной аминокислоты и минерального электролита методом нейтрализационного диализа путем целенаправленного подбора ионообменных мембран.

Установлено, что при нейтрализационном диализе большие величины фактора разделения компонентов и степени извлечения минеральных ионов при незначительных потерях фенилаланина реализуются за счет преимущественного нахождения аминокислоты в биполярной форме вследствие реакции нейтрализации в деминерализуемом растворе. Показано, что закисление смешанного раствора аминокислоты и соли с ростом массовой доли сульфокатионообменной смолы в мембране являлось причиной потерь целевого продукта из-за усиления трансмембранного переноса фенилаланина в катионной форме. Установлено, что изменение содержания сульфокатионообменной смолы в составе мембраны от 45% до 70% приводит к росту массопереноса минеральных ионов вследствие увеличения ее полной обменной емкости и влагосодержания.

В главе 5 изучены особенности переноса и механизмы транспорта минеральных компонентов и аминокислоты из индивидуальных и смешанных растворов через экспериментальные и промышленные ионообменные мембраны в широком диапазоне токов для повышения эффективности использования электродиализа как метода их разделения с целью пробоподготовки. Найдены и обоснованы оптимальные режимы осуществления процесса электромембранного разделения. Установлено влияние содержания ионообменника в мембране на особенности транспорта ионов минеральной соли и аминокислоты, величины фактора разделения и степени деминерализации растворов. Установлена максимальная эффективность разделения для катионообменной мембраны с содержанием смолы 70%. Показана возможность практически полной деминерализации раствора при использовании мембраны с содержанием смолы 70% в сверхпределных токовых режимах. Выявлена роль явления электроконвекции в увеличении потерь целевого продукта аминокислоты при сверхпределных токовых режимах электродиализа.

Методы исследования

В работе использованы метод абсорбционной молекулярной спектроскопии в УФ-области для определения ароматической аминокислоты, атомно-эмиссионный метод фотометрии пламени для определения ионов натрия, метод лазерной интерферометрии для локально-распределительного динамического анализа компонентов в растворе, метод растровой электронной микроскопии для визуализации поверхности мембран в набухшем состоянии и определения структурных параметров микрофаз, фликкер-шумовая спектроскопия для исследования оптических шумов в электромембранной системе, стандартизированные методики определения физико-химических свойств ионообменных мембран, а также методы математической статистики при обработке полученных результатов.

Использование комплекса современных методов анализа и измерительных приборов подтверждает высокую квалификацию соискателя.

Основные научные результаты

Ведущая организация считает необходимым подчеркнуть, что все основные результаты и рекомендации настоящей диссертации отмечены несомненной новизной.

К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие:

1. Предложен спектрофотометрический способ определения аминокислоты, учитывающий влияние фактора кислотности среды, позволяющий повысить чувствительность и уменьшить систематическую погрешность определения.

2. Проверкой значимости разности между величинами коэффициентов чувствительности градуировочных графиков доказан статистически значимый характер влияния фенилаланина на определение натрия атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени в области разбавленных растворов.

3. Показано влияние массовой доли смолы в сульфокатионообменной мембране и типа функциональных групп анионообменной мембраны в канале диализатора на особенности транспорта и селективные характеристики процесса разделения фенилаланина и хлорида натрия нейтрализационным диализом.

4. Обоснованы и предложены условия наиболее эффективного разделения аминокислоты и минеральной соли электродиализом, соответствующие области сверхпредельных токовых режимов и использованию мембран с максимальным содержанием сульфокатионообменной смолы.

5. Выявлена роль фактора кислотности среды и явления электроконвекции в увеличении потерь аминокислоты при электродиализном разделении фенилаланина и минеральной соли в сверхпредельных токовых режимах электродиализа.

6. Показано, что защелачивание деминерализуемых водно-солевых растворов нейтральных аминокислот в процессе электродиализа при использовании мембран с максимальным содержанием ионообменной смолы способствует увеличению точности спектрофотометрического определения аминокислоты.

7. Для эффективного применения электродиализа как непрерывного метода разделения и пробоподготовки аминокислотных проб сложного состава предложены мембраны с содержанием сульфокатионообменной смолы 70%, преимуществом которых являются максимальные значения фактора разделения, потери целевого продукта не более 1%.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность представленных в диссертационной работе научных результатов подтверждается применением современного сертифицированного оборудования, воспроизводимостью, согласованием и непротиворечивостью полученных результатов между собой, совпадением части результатов с данными литературы и с современными научными представлениями.

Комплексный подход к решению поставленных в работе задач является основой высокой степени обоснованности полученных автором научных положений, выводов и рекомендаций, а также основой их новизны и практической значимости. Прделанная работа позволила значительно расширить границы и аналитические возможности мембранных методов разделения. Выявленные закономерности переноса в системах, содержащих водно-солевые растворы фенилаланина и гетерогенные мембраны с разной массовой долей ионообменника, позволяют прогнозировать условия и режимы эффективного разделения аналитов на стадии пробоподготовки с последующим определением спектроскопическими методами. Предложенный способ определения фенилаланина спектрофотометрическим методом применим в лабораторных и производственных условиях, выполняется с использованием стандартного оборудования, менее трудоемок и более экспрессен, так как не предусматривает необходимости предварительной коррекции рН растворов и применения вспомогательных реактивов.

Диссертация прошла хорошую апробацию, результаты работы доложены и обсуждены на представительных международных и всероссийских конференциях и симпозиумах. Результаты работы достаточно полно отражены в 19 публикациях, в том числе в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Предложенные в работе подходы и полученные результаты могут быть использованы в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Российском государственном химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Кубанском государственном университете, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева, Саратовском национальном исследовательском государственном

университете имени Н.Г. Чернышевского, Воронежском государственном университете и других учебных, научных и научно-исследовательских центрах, занимающихся разделением аминокислотных проб сложного состава при решении задач пробоподготовки и повышения аналитических свойств компонентов, а также для контроля качества фармацевтической продукции.

Замечания

1. При исследовании влияния кислотности среды на величину аналитической длины волны на стр. 71 автор работы пишет: «Депротонизация карбоксильной группы при переходе от катионной к биполярной форме нахождения фенилаланина в растворе вызывает батахромный сдвиг $\Delta\lambda_{\text{max}}(\text{COOH})$ на 0.2 нм...» Можно ли считать такое изменение батахромным сдвигом, учитывая тот факт, что погрешность определения длины волны максимума поглощения составляет 0.4 нм?

2. Прецизионность методики определения аминокислоты с учетом влияния рН раствора охарактеризована коэффициентом вариации при числе степени свободы $f = 48$ (стр. 89). Как получено это значение? Значение прецизионности составило 0.3 и 0.5 % для разработанной авторами и традиционной методик. Для какой величины рН определена прецизионность?

3. При объяснении причин потери аминокислоты в процессе электродиализного разделения смешанных растворов соискатель рассчитывал концентрации ионных форм фенилаланина в водных растворах различной кислотности с использованием уравнений материального баланса и соответствующих констант диссоциации аминокислоты. Насколько обосновано и корректно применение равновесных характеристик при подобных расчетах?

4. В заключении к диссертационной работе следовало бы развернуто описать разработанный автором аналитический способ определения натрия атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени с указанием погрешности и преимуществ перед известными.

5. В работе имеются отдельные орфографические ошибки и неточности. Например, в разных местах при представлении единицы измерения концентрации нет единообразия, т.е. дано разное обозначение (моль/л, моль/дм³, М). Химическая реакция, показывающая буферные свойства фенилаланина, повторяется трижды: на стр. 73 и 97 как реакция, а на стр. 118 в качестве рис. 5.3. На стр. 128 написано «Установленный эффект объясняется

увеличением почти в два раза доли проводящих частиц...», возникает вопрос во сколько же раз? Цифры отсутствуют. Также в главе 5 имеются рисунки с текстом на английском языке (рис 5.1, 5.2, 5.4). Схема на рис. 1.3 плохо отображается из-за низкого качества рисунка.

Существенные и принципиальные замечания по диссертации отсутствуют. Имеющиеся замечания и вопросы не снижают общего положительного впечатления о работе, носят уточняющий и рекомендательный характер.

Заключение

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи, направленной на усовершенствование способов мембранного разделения и совместного спектроскопического определения нейтральных аминокислот и минеральных компонентов в водных растворах.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют области исследований, включенной в паспорт специальности Аналитическая химия в части формулы: п.2 Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); п.8 Методы маскирования, разделения и концентрирования; п.10 Анализ органических веществ и материалов; п.15 Анализ лекарственных препаратов.

Вынесенные на защиту научные положения в достаточной мере обоснованы и соответствуют поставленным целям и решаемым задачам.

Диссертационная работа представляет собой объемное исследование, написана хорошим научным языком, логически обоснована, результаты базируются на достаточном количестве экспериментальных и расчетных данных и поэтому сомнений не вызывают, обсуждение результатов проведено на высоком научном уровне. Работа является завершенным научным исследованием в рамках поставленных целей и задач работы.

Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям. Автореферат полностью отражает основное содержание работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении

ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Сауд Али Мунир – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры аналитической химии и химической экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (протокол № 8 от 06 июня 2022 г.).

Зав. кафедрой аналитической химии
и химической экологии ФГБОУ ВО
«СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
д.х.н.

Т.Ю. Русанова

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук (02.00.02 -аналитическая химия), доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии.

Тел. +7(8452)51-64-11, E-mail: tatyanarys@yandex.ru.

Сайт организации: <https://www.sgu.ru/>

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д.83, корп. 1,

Институт химии СГУ. Телефон: +7(8452)51-69-60.

