

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Янкиной Кристины Юрьевны «Потенциометрические ПД-сенсоры на основе перфторированных мембран с наночастицами ZrO_2 для определения катионов и анионов в водных растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 аналитическая химия

Широкое применение различных модификаций химических сенсоров в аналитической химии обусловлено целым рядом их преимуществ по сравнению с другими химическими и физико-химическими методами анализа – мобильность, экспрессность, экономичность, селективность. Эти характеристики достигаются использованием чувствительных модифицированных мембран, в том числе перфторированных, объединением единичных сенсоров в массив (мультисенсорные системы), что приводит к значительному увеличению чувствительности и уменьшению пределов обнаружения аналитов в исследуемых объектах.

Тема диссертационной работы соискателя посвящена **актуальной** теме – селективному определению органических и неорганических ионов ($NovH^+$, $LidH^+$, K^+ , NH_4^+ , HS^- , CH_3COO^-) в водных средах при их одновременном присутствии с применением сенсоров на основе измерения потенциала Доннана.

Научная новизна диссертации связана с установлением механизма влияния модификации перфторированных мембран наночастицами ZrO_2 на чувствительность ПД-сенсоров к неорганическим ионам в водных растворах, выявлением их чувствительности к органическим, серосодержащим анионам в щелочных растворах и объёмным органическим катионам в кислой среде.

Диссертация состоит из пяти глав, выводов, изложена на 102 страницах, содержит 24 рисунка, 11 таблиц.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по защищаемой теме. Рассмотрено большое количество работ, в том числе в международных изданиях, что свидетельствует о владении современным состоянием проблемы соискателем.

Во второй главе приведены физико-химические характеристики объектов исследования, исходных и модифицированных перфторированных сульфокатионообменных мембран, оксида циркония. Подробно описаны электрохимические ячейки для градуировки ПД-сенсоров и определения ионов в многокомпонентных растворах. Уделено внимание планированию эксперимента и математической обработке полученных результатов.

Третья глава посвящена перекрестной чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 перфторированных мембран к катионам новокаина, лидокаина, калия и гидроксония в водных растворах. Соискателем обоснована возможность применения модифицированных мембран для увеличения чувствительности ПД-сенсоров к объёмным органическим и неорганическим ионам в индивидуальных и многокомпонентных растворах в кислых средах. Установлено, что при различных концентрациях ZrO_2 в мембранах варьируется чувствительность к различным ионам – при концентрации 2,4 мас.% в 2 и 1,6 раз соответственно к $NovH^+$, $LidH^+$, и снижается для катионов H_3O^+ в 3,6 и 1,5 раза в растворах гидрохлорида новокаина и гидрохлорида лидокаина. Увеличение концентрации ZrO_2 до 5 % приводит к резкому увеличению чувствительности к H_3O^+ , что связано с тем, что ионы $NovH^+$ и $LidH^+$ не проникают в объём

пор, поэтому потенциал определяющими являются реакции ионного обмена и протолиза с участием ионов H_3O^+ .

В четвертой главе соискатель изучает перекрестную чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран МФ-4СК, Nafion к катионам (K^+ , NH_4^+) и анионам (CH_3COCO^- , HS^- и OH^-) в щелочных растворах. Для оценки перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в исследуемых щелочных растворах были выбраны уравнения, учитывающие влияние на отклик факторов: отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации катионов, pH раствора и отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации анионов.

Установлено, что наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам CH_3COCO^- , HS^- в исследуемых растворах получена при использовании мембран Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 и МФ-4СК+4.5 мас. % ZrO_2 . Определена высокая стабильность характеристик ПД-сенсоров при использовании мембран Nafion по сравнению с МФ-4СК, что обусловлено более плотной и упорядоченной структурой мембран Nafion по сравнению с МФ-4СК.

Пятая глава посвящена разработке мультисенсорных систем на основе допированных мембран для количественного определения ионов в водных растворах, состоя. Всего апробировано три системы для детектирования:

- катионов NovH^+ и LidH^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$;
- катионов NovH^+ (LidH^+) и K^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ($\text{LidHCl}+\text{KCl}$);
- катионов (NH_4^+ , K^+) и анионов (CH_3COCO^- , HS^-) в щелочных растворах.

Проведен количественный анализ ионов с использованием мультисенсорных систем – результаты воспроизводимы, относительная погрешность в пределах 0,3-18%.

Диссертация соискателя представляет законченное научное исследование, в котором большое внимание уделено теоретическому обоснованию примененных решений, имеет практическую направленность, и, несомненно, представляет интерес для широкого круга специалистов.

Замечания к работе:

1. На мой взгляд, не совсем обоснован выбор аналитов – почему такой набор органических и неорганических ионов (в каких объектах возможно их совместное присутствие)?
2. При количественном определении ионов в водных растворах относительная погрешность варьируется в широком интервале, например, NovH^+ , LidH^+ и K^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$, $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ и $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ – 0,5 – 18%. Чем обусловлен такой разброс?
3. Из диссертации непонятно, применялись ли арбитражные методы для подтверждения полученных результатов количественного анализа.
4. Проведена ли апробация разработанных способов определения в реальных объектах, изучались ли мешающие факторы?
5. В таблице 2.2 (стр.38) приводится строение элементарного звена, относящееся одновременно к двум мембранам – МФ-4СК и Nafion.

Замечания не носят принципиальный характер. Содержание диссертации изложено в автореферате и многочисленных статьях, представлено в международных и всероссийских конференциях. Разработанный ПД-сенсор на основе перфорированных сульфокатионообменных мембран защищен патентом РФ.

Работа может представить интерес для крупных федеральных и национально-исследовательских университетов, лабораторных служб фармацевтических предприятий.

Диссертация Янкиной Кристины Юрьевны «Потенциометрические ПД-сенсоры на основе перфорированных мембран с наночастицами ZrO_2 для определения катионов и анионов в водных растворах» соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия, удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства российской Федерации от 24 сентября 2013 года, как научно-квалификационная работа, имеющая значение для развития потенциометрических методов анализа.

Соискатель достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Нифталиев Сабухи Илич-оглы,
заведующий кафедрой неорганической химии
и химической технологии ФГБОУ ВПО
«Воронежского государственного
университета инженерных технологий»,
доктор химических наук, профессор
(Воронеж, пр. Революции, 19,
тел. 8473-2553887,
e-mail: niftaliev@gmail.com)



16 декабря 2014 г.

