

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научной деятельности
ВИАМ ВПО «Казанский (Приволжский)
Федеральный университет»



Д.К.Нурғалиев

2014 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 учебной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность работы. Широкое распространение анестетиков, а также необходимость контроля многочисленных биотехнологических процессов, связанных с их производством и использованием в различных областях хозяйственной деятельности и медицины, делают актуальной задачу совершенствования методов их экспресс-определения, ориентированную на своевременное получение надежной информации о составе и количестве аналитов в многокомпонентных средах. Применение универсальных средств измерения, к которым относятся хроматография, капиллярный электрофорез и некоторые спектральные методы, прежде всего, флуоресцентная спектроскопия, не всегда удовлетворяют специфическим требованиям внелабораторного анализ по простоте и доступности оборудования и удобству его использования. Это дает преимущества сенсорным технологиям, среди которых наиболее распространены электрохимические сенсоры. И хотя потенциометрические устройства могут проигрывать вольтамперометрическим по абсолютной чувствительности определяемых концентраций, они, несомненно, имеют преимущества благодаря бестоковому режиму измерения, широкому интервалу определяемых концентраций и постоянству относительной погрешности измерения в пределах области линейности градуировочного графика. Все вышесказанное относится к сенсорам, основанным на измерении потенциала Доннана. Их сигнал определяется относительной поляризацией мембраны, контактирующей с анализируемым и контрольным раствором, и свободен от влияния распределения аналита в самой мембране и его трансмембранного переноса. Вместе с тем, в ПД-сенсорах нет возможности регулировать селективность отклика путем подбора ионофора, что повышает значение организации ионообменных процессов

значение организации ионообменных процессов на границе мембрана-раствор, а также модификации собственно мембран. Все это определяет актуальность диссертации К.Ю.Янкиной, посвященной сенсорам и мультисенсорным системам на основе перфорированных мембран, модифицированных гидратированным диоксидом циркония.

Диссертационная работа К.Ю.Янкиной изложена на 109 страницах компьютерной верстки, содержит 24 рисунка и 11 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы с библиографическими описаниями 139 источников, и приложения на 19 стр.

Введение содержит общее обоснование актуальности выбранной темы исследования, положения, составляющие его научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту. Приведено общее описание структуры диссертации и сведения о ее апробации.

Глава 1 «Обзор литературы» содержит описание физико-химических характеристик перфорированных мембран, анестетиков, модификатора (гидратированный диоксид циркония), а также сведения по теории ПД-сенсоров и мультисенсорных систем типа «электронный язык». Вторая часть обзора посвящена потенциометрическим методам определения лекарственных препаратов. Обзор написан рационально, приведенные в нем сведения во многом способствуют пониманию общей концепции ПД-сенсоров и сути проведенного исследования. Характеристика описанных в литературе потенциометрических методов определения анестетиков и анионных соединений (тиолов и пируват-иона) подтверждает необходимость проведенного исследования. К числу несущественных недостатков можно отнести избыточность ссылок на монографии без указания конкретных глав или страниц и некоторую категоричность суждений в части преимуществ мультисенсорных систем. Достижение того или иного улучшения чувствительности и метрологических характеристик зависит от конкретной задачи и сенсоров, а не является обязательным следствием применения данного подхода. Выводы, сделанные в рамках литературного обзора и вынесенные в отдельный раздел с собственным подзаголовком, в некоторой степени дублируют введение, их необходимость остается на усмотрение автора, но в целом они обязательными не кажутся.

Глава 2 «Объекты и методы исследования» содержит подробную характеристику использованных для изготовления ПД-сенсоров материалов, а также сведения о кислотно-основных равновесиях с участием исследуемых анестетиков, необходимые при осуждении собственных результатов. Следует отметить большую тщательность изложения материала. В некоторых случаях, когда речь идет о расчете равновесных концентраций форм лидокаина и новокаина и диффузионной проницаемости модифицированных диоксидом циркония

мембран, материал можно было бы перенести в последующие главы. Степень подробности представления экспериментальных условий, как и разнообразие методов исследования позволяют сделать вывод о надежности и обоснованности проведенного исследования и выводов, сделанных на его основе.

Собственные результаты К.Ю.Янкиной приведены в главах 3-5, посвященных ПД-сенсорам на основе немодифицированных, модифицированных ZrO_2 перфторированных мембран, а также мультисенсорным системам на их основе. Все главы построены аналогичным образом. В них сначала рассматриваются особенности ионных равновесий с учетом процессов протонирования-депротонирования и вклада в них материала мембран, далее приводятся априорные модели, использованные для построения многомерных калибровочных графиков, значения коэффициентов модели при соответствующих концентрациях аналитов и обсуждается устойчивость и сдвиги потенциалов сенсоров при их эксплуатации с целью установления времени отклика и работоспособности сенсоров.

Глава 3. «Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 перфторированных мембран к катионам новокаина, лидокаина, калия и гидроксония в водных растворах» описывает равновесия между перфторированными мембранами и катионными формами аналитов (протонированные молекулы анестетиков и ион гидроксония). Их высокая перекрестная чувствительность заставляет использовать модификаторы для подавления мешающего влияния кислотности раствора. Для этого в поры мембраны вносят гидратированные частицы диоксида циркония, который в зависимости от массовой доли способствует внедрению органических катионов в поровое пространство или блокирует их поступление в мембрану, ограничивая ионные процессы изменением поверхностного распределения заряда. Это создает максимум селективности определения анестетиков при промежуточной концентрации модификатора. Аналогично объясняется селективность сигнала в смеси протонированных форм лидокаина и новокаина, а также смесей солевых форм анестетиков и хлорида калия в связи с асимметрией расположения гидрофильных (протонированных) и гидрофобных фрагментов молекулы анестетика. Предложенное объяснение изменения селективности сигнала в связи с различной доступностью порового пространства, контролируемое зарядом и размером модификатора, выглядит весьма разумным и элегантным. Но необходимо отметить, что оно имеет только косвенные, пусть и убедительные, подтверждения, поэтому выносить в цель диссертации в целом изменение порового пространства как фактора селективности представляется преждевременным.

Глава 4 «Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран МФ-4СК, Nafion к катионам (K^+ , NH_4^+) и анионам (CH_3COCOO^- , HS^- и OH^-) в щелочных растворах» рассматривает поведение тех же перфторированных мембран

в более сложных системах продуктов щелочного распада цистеина. Для адекватного описания перекрестной чувствительности автором выбраны три параметра – сумма катионов, анионов и pH среды. Варьирование марки перфторированной мембраны и содержания модификатора позволяют в некоторых пределах менять относительную селективность отклика, хотя она для анионов остается ниже, чем в ранее описанных условиях.

Глава 5 «Мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами на основе допированных мембран для количественного определения органических и неорганических катионов и анионов в водных растворах» содержит описание реальной задачи многомерной калибровки растворов нескольких аналитов с использованием ПД-сенсоров, отличающихся по способу модификации мембраны. Для разделения лидокаина и новокаина достаточно двух сенсоров с массовой долей ZrO_2 2.4 и 2.8 масс.%, их же раздельное определение в присутствии калия требует мембран с содержанием модификатора 2.0 и 2.8%. В случае определения суммы катионов (калий – аммоний) и анионов (гидросульфид – пируват) выбранные значения массовой доли диоксида циркония составили 2.0 и 2.4% (измерения в щелочной среде). Во всех случаях проведена корректная статистическая обработка результатов, приложение содержит исходные выборки, по которым производился регрессионный анализ и устанавливались значения коэффициентов чувствительности. Даны оценки случайной и систематической погрешности определения.

Характеризуя диссертационную работу К.Ю.Янкиной в целом, следует отметить, что это целостное методически выверенное исследование, в котором для решения актуальной аналитической задачи грамотно и обоснованно используется инструментарий и достижения физической химии в плане количественной характеристики ионных равновесий и переноса веществ в системе пористая мембрана – раствор. Большое внимание, уделяемое теоретическому обоснованию используемых решений, связанных с достижением поставленных задач, является фирменным знаком Воронежской школы ионометрии, лидера в отечественной науке в представленной области исследования. Не менее актуальным является выбор объектов исследования, подчеркивающий практическую направленность работы и ее возможности по решению реальных задач контроля лекарственных препаратов, биологически активных ионных соединений в сточных водах, коммерческих препаратах, промышленных процессах и т.д. Многие из методических приемов исследования и сделанных на основе полученных результатов выводов могут быть распространены на другие классы потенциальных объектов анализа, что делает найденные теоретические и практические закономерности функционирования ПД-сенсоров и мультисенсорных систем универсальными.

Вместе с тем, к работе имеется ряд замечаний непринципиального характера.

1. Как правильно отмечено в Литературном обзоре, одним из условий применения использованных статистических методов является отсутствие закоррелированности параметров. В данном случае величина рН определяет концентрацию солевых катионных форм лидокаина и новокаина, а также иона аммония, что делает включение рН в состав модели как минимум нелогичным.

2. Использование аддитивной модели потенциала как функции суммы логарифмов концентраций ионов противоречит уравнению Никольского, описывающему влияние мешающих ионов в «классических» ионоселективных электродах. В этом нет большой беды, поскольку решение задачи многомерной калибровки может проводиться, исходя из эмпирических предположений. Но авторы сами используют второй подход, в котором под знак логарифма вносят уже сумму абсолютных концентраций катионов (калий-аммоний) и анионов (НС - пируват). Наверное, следовало бы использовать только один способ построения модели. Также необходимо отметить, что авторы полностью обошли вопрос о том, как конкретно проводилась многомерная калибровка (программа, исходные параметры, способ реализации). Ссылка в экспериментальной части на общую монографию и методичку для студентов вкупе с аббревиатурой SIMCA недостаточны.

3. Присутствует определенная небрежность в оформлении работы. Уравнения материального и ионного баланса (стр.34, 36) даны не для тех систем, которые обозначены в тексте, присутствуют нерасшифрованные переменные, уравнение щелочного распада цистеина не уравнено (стр.35), десятичные знаки представлены и точкой, и запятой, таблицы приложения грешат расхождениями в числе значащих цифр (особенно в логарифмах концентрации аналитов). В подписи к рис.1.1 упомянут отсутствующий на нем рН-электрод, на стр.47 в формуле (2.32) в знаменателе присутствуют одинаковые функции, что дает при их вычитании 0. Таблица 3.6 содержит ссылку [103] на работу Коренмана и сотр. по экстракционно-хроматографическому определению анестетиков, по-видимому, ошибочно.

Указанные замечания не носят принципиального характера и, возможно, связаны с желанием уложиться в стандарты объема кандидатской диссертации. Содержание диссертации изложено в автореферате и основных публикациях, включающих 6 статей, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК, одну статью в международном журнале, 8 тезисов и материалов конференций, 1 патент РФ.

С работой следует ознакомить Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Саратовский государственный университет им.Н.Г.Чернышевского, Казанский национальный исследовательский технологический университет им.С.М.Кирова, Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН (г.Москва), Уральский федеральный университет им.

Первого Президента России Б.Н.Ельцина, а также другие научные и учебные организации, работающие в области потенциометрии и фармаанализа.

Исходя из вышесказанного, считаем, что диссертация Янкиной Кристины Юрьевны «Потенциометрические ПД-сенсоры на основе перфторированных 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, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития потенциометрических методов анализа лекарственных препаратов. Автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры аналитической химии Химического института им.А.М.Бутлерова ВГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», протокол № 6 от 10.12.2014 г.

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой аналитической химии

ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

д.х.н., профессор

г.Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18

тел. 8-843-2337491,

e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

11.12.14



Г.А.Евтюгин

