

ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертации Ву Хоанг Иен «Определение консервантов в пищевых продуктах пьезосенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2.

Аналитическая химия

Диссертационная работа Ву Хоанг Иен посвящена решению актуальной задачи в области аналитической химии: разработке селективных пьезоэлектрических сенсоров на основе молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) для определения консервантов в пищевых продуктах. Химическая сенсорика отличается бюджетностью, экспрессностью и является определенной альтернативой дорогостоящим инструментальным методам химического анализа, например, ВЭЖХ.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы:

Установлена высокая селективность определения консервантов в жидких средах с помощью пьезоэлектрического сенсора при использовании селективных покрытий на поверхности электродов сенсоров на основе полиимидных молекулярно-импринтированных полимеров (МИП).

Показано, что для получения максимального количества молекулярных отпечатков на поверхности пленки МИП требуется не менее 0.1 г/см^3 темплата в предполимеризационной смеси. При соотношении предполимеризационной смеси и темплата 1:1 получены наибольшие значения импринтинг-фактора ($IF > 5$) и более устойчивые пленки МИП, морфология поверхности которых при этом не подвергается заметным изменениям в течение 21 – 23 измерительных циклов.

Показано также, что МИП с отпечатками консервантов обладают большей сорбционной способностью по отношению к целевым молекулам, чем неимпринтированные полимеры, при этом лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатком бензоата натрия.

Выполненный диссертантом анализ морфологии поверхности пленок, полученных методом штампования, показал, что пленка неимпринтированного полимера имеет однородную поверхность и обладает хорошей воспроизводимостью толщины пленки, в то время как морфология поверхности пленок МИП с отпечатками консервантов имеет более развитую поверхность, что связано с особенностями формирования отпечатков.

По итогам исследований разработан и апробирован на модельных смесях и на реальных объектах способ определения консервантов пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными молекулярно-

импринтированными полимерами. Способ применим для экспрессного определения консервантов в безалкогольных напитках.

Были установлены метрологические характеристики МИП-сенсоров. Диапазон определяемых концентраций консервантов 5.0 – 500 мг/дм³, предел обнаружения сорбата калия – 1.6 мг/дм³, бензоата натрия – 2.0 мг/дм³. В качестве референтных методов были использованы спектрофотометрия и ВЭЖХ. Сенсорный способ по данным диссертанта по своим метрологическим характеристикам не уступает спектрофотометрии и ВЭЖХ.

Степень достоверности результатов. Исследования выполнены на высоком научном и методическом уровне. Применение комплекса таких инструментальных методов как спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, сканирующая силовая микроскопия, электронная микроскопия, кондуктометрия, ВЭЖХ, подтверждает достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов диссертационной работы.

Апробация результатов. По результатам диссертации опубликовано 8 статей в журналах из Переченя ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, 7 тезисов докладов. Основные результаты работы были доложены на профильных научных конференциях и симпозиумах: VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2021); IX Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2021 (Воронеж, 2021); VIII Международных научно-методических конференциях «Фармообразование» (Воронеж, 2022); IX Всероссийском симпозиуме и Школе-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов» (Сочи, 2022); IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022).

Структура и объем работы. Работа изложена на 115 страницах, содержит 24 рисунка, 23 таблицы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы (170 источников) и приложения.

В 1-й главе дан обзор литературы по консервантам, областям их применения и методах их определения. Диссертантом также рассмотрены перспективы использования селективных материалов, в частности, молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) в качестве модификаторов химических сенсоров. А также представлены примеры применения сенсоров на основе МИП при анализе реальных объектов.

Во 2-й главе описаны физико-химические свойства объектов исследования сорбата калия (E202) и бензоата натрия (E211) и использованные методы анализа. Представлены методики и характеристики

приборов: спектрофотометр BioSpec-mini-SHIMADZU (Япония). ИК-спектрометр (Vertex-75 фирмы «Брукер» Германия), сканирующий силовой микроскоп (микроскоп «Solver P47 PRO» ЗАО «НТ-МДТ»), электронный микроскоп JSM-6380LV, ВЭЖХ Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, CA, USA).

В 3-й главе приведены результаты исследований свойств молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров.

Показано, что в работе получены полимеры на основе полиимида по классической схеме в два этапа, при этом степень имидизации составила 97 – 98 %. Наличие имидных циклов в полученных полимерах подтверждено структурно-групповым анализом ИК-спектров полимерных пленок.

В ходе работы проведен подбор условий для синтеза МИП и выбрано наиболее оптимальное соотношение предполимеризационная смесь – темплат.

Для полученных полимеров исследовали способность сорбировать целевые молекулы. Построены изотермы сорбции, рассчитаны степени извлечения, коэффициенты распределения и импринтинг-фактор. Показано, что наибольшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатком бензоата натрия.

В 3-й главе также представлены результаты исследования свойств пленок полимеров нанесенных на поверхность электродов разными способами, проведен анализ морфологии поверхности и оценка порового состава пленок.

4-я глава посвящена предлагаемому способу определения консервантов в пищевых продуктах разработанными пьезосенсорами.

Установлены некоторые характеристики сенсоров с МИП: чувствительность, длительность эксплуатации, селективность. Показано, что МИП-сенсоры избирательны только к молекулам-шаблонам. Проведено сравнение результатов определения консервантов, полученных с помощью МИП-сенсоров с результатами определения методами спектрофотометрии, ВЭЖХ и ТСХ.

Апробацию МИП-сенсоров проводили при определении консервантов в безалкогольных напитках. Показано, что наличие мешающих компонентов не влияет на определение. Содержание консервантов в исследованных соках не превышает предельно допустимых концентраций.

Тема и содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2. - Аналитическая химия. Соответствие специальности 1.4.2 – аналитическая химия. Диссертационная работа Ву Хоанг Иен соответствует пунктам паспорта специальности: 2) Методы химического анализа. 3) Аналитические

приборы. 4) Методическое обеспечение химического анализа. 6) Метрологическое обеспечение химического анализа. 13) Анализ пищевых продуктов.

Замечания и вопросы. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Вместе с тем к ней имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Замечания по оформлению. Рукопись диссертации и автореферата содержит мало опечаток и грамматических ошибок, однако в ряде случаев допущены стилистические ошибки. Например, на стр. 6 написано, что «в качестве референтных методов использовали..», далее идет перечисление не методов, а приборов. В табл. 4.11. анализируемые пробы, объекты анализа не вполне корректно названы «анализируемым веществом» и др.

2. В заключении к обзору (глава 1) критические замечания по существующим разработкам методик определения консервантов слишком общи, кратки и не конкретизированы.

3. В табл. 4.4 и 4.5 приведены значения содержания веществ-консервантов в модельных смесях, представленные целыми числами с нулем после запятой (50.0, 100.0 мг/дм³). Навески веществ брались с помощью технических весов или добивались такой точности, беря навеску на аналитических веса?

4. В работе приводятся сведения, что МИП-сенсоры стабильно работают в течение 21 – 23 аналитических серий. Каковы условия хранения сенсоров? Как проводится их регенерация? Возможно ли повторное нанесение полимерного покрытия после указанного срока эксплуатации?

5. Предлагаемые соискателем методики определения консервантов с применением усовершенствованных пьезосенсоров было бы полезным запатентовать или зарегистрировать в соответствующем реестре аттестованных МИ.

6. Выводы к работе сформулированы излишне подробно.

Заключение. Работа Ву Хоанг Иен соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, входит в компетенцию совета 24.2.288.07. Диссертация Ву Хоанг Иен является цельной и завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки. По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности положений и выводов диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых

степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции Постановлений правительства РФ от 21.04.2016 г. №335, от 02.08.2016 г. №748, от 29.05.2017 г. №650, от 28.08.2017 г. №1024, от 01.10.2018 г. №1168, от 26.05.2020 г. №751), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Ву Хоанг Иен заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальностям 1.4.2 – аналитическая химия.

Согласна на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных, необходимых для работы диссертационного совета 24.2.288.07

Заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко» Министерства здравоохранения Российской Федерации

доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия)

доцент



Рудакова Людмила Васильевна

394 036, г. Воронеж, ул. Студенческая, д. 10.

Тел: (473) 253-02-49

E-mail: vodoley65@mail.ru

25.05.2023 г.

Подпись Рудаковой Л.В. заверяю
Начальник УК ФГБОУ ВО ВГМУ
им. Н.Н. Бурденко Минздрава России



С.И. Скорынин