

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Ву Хоанг Иен

«Определение консервантов в пищевых продуктах пьезосенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Актуальность темы диссертации

Пищевые консерванты являются одними из широко используемых химических веществ, играющих важную роль в различных отраслях и в жизни человека. Их добавляют в продукты питания, фармацевтические препараты, биологические образцы и т.д. с целью защиты от порчи, вызванной микроорганизмами, нарушением условий хранения, температурных режимов, что позволяет предотвратить изменение свойств и качества продуктов и, как следствие, способствует увеличению срока их хранения.

Большинство консервантов не оказывают негативного воздействия на состояние здоровья человека, но избыточное их количество в продуктах питания может привести к аллергическим реакциям, поэтому необходимо контролировать содержание консервантов в пище. Для этого используют методы спектрофотометрии, тонкослойной хроматографии (ТСХ), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и др. Одним из альтернативных способов определения консервантов являются пьезосенсоры, модифицированные селективными материалами различной природы. Особый интерес представляют молекулярно-импринтированные полимеры (МИП). Среди них перспективными являются полиимиды, которые благодаря своей высокой термо- и химической стойкости способны работать в различных условиях.

Сенсоры, интегрированные с молекулярно-импринтированными полимерами, способны распознавать вещества, которые использовались в качестве темплатов при синтезе МИП. Поэтому перспективным является применение МИП-сенсоров при определении консервантов в пищевых продуктах.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Предложены условия синтеза молекулярно-импринтированных полимеров: концентрация темплата 0.1 г/см³, соотношение предполимеризационная смесь – темплат = 1:1, позволяющие получить на поверхности пьезосенсоров покрытия селективные к сорбату калия и бензоату натрия.

2. На основании сравнения способности молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров сорбировать целевые молекулы-темплаты установлена высокая избирательность двух МИПов к сорбату калия и бензоату натрия соответственно. Показано, что импринтинг-фактор (IF) для МИП имеет значение $IF = 5.4 - 6.0$.

3. Разработаны способы определения сорбата калия и бензоата натрия пьезосенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров в жидких средах. Предел обнаружения для сорбата калия составляет 1.6 мг/дм³, для бензоата натрия – 2.0 мг/дм³.

Значимость полученных результатов для развития соответствующей отрасли науки и производства

В диссертационной работе Ву Хоанг Иен получены следующие практически значимые результаты:

1. Методом нековалентного импринтинга синтезированы молекулярно-импринтированные полиимиды с отпечатками сорбата калия и бензоата натрия на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. При этом путем планирования эксперимента выбраны оптимальные соотношения предполимеризационная смесь – темплат (ППС:Т). Показано, что наибольшие значения импринтинг-фактора ($IF = 5.4$ и 6.0) наблюдались при соотношении ППС:Т = 1:1. Образующиеся полимеры имеют степень имидизации 97 – 98 %.

Также установлено влияние концентрации темплатов на количество поверхностных отпечатков. Для получения максимального количества

молекулярных отпечатков на поверхности пленки МИП требуется 0.1 г/см³ темплата в предполимеризационной смеси.

2. Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии с элементным анализом, сканирующей силовой микроскопии исследованы свойства молекулярно-импринтированных полиимидов с отпечатками консервантов. Так структурно-групповой анализ, проведенный методом ИК-спектроскопии, показал, что спектры МИП не имеют существенных изменений по сравнению со спектрами неимпринтированных полимеров. Это свидетельствует о том, что при синтезе молекулярно-импринтированных полимеров «лестничная» структура, характерная для полиимида, сохраняется. Наблюдается лишь увеличение интенсивности характеристических частот для полимеров с отпечатками консервантов. Это связано с тем, что полученные отпечатки легко доступны для молекул гидратной воды. По данным элементного анализа составы молекулярно-импринтированных полимеров и их полимеров сравнения совпадают. Остаточное содержание сорбата калия и бензоата натрия в полученных МИП не превышает 5%.

3. Проведена оценка способности молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров сорбировать из водных растворов молекулы консервантов. Оценена степень извлечения сорбата калия и бензоата натрия из модельного раствора полученными полимерными пленками. Показано, что МИПы с отпечатками консервантов обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к целевым молекулам, чем неимпринтированные полимеры, при этом лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатком бензоата натрия.

4. Для получения воспроизводимых поверхностей селективных материалов предполимеризационную смесь наносили на поверхность электродов сенсоров методом штампования.

Морфология поверхности полученных пленок исследована методом сканирующей силовой микроскопии. Показано, что пленка

неимпринтированного полимера имеет однородную поверхность с перепадом высот от 1.4 до 2.6 нм (содержит 88.94 % пор радиусом до 10 нм) и обладает хорошей воспроизводимостью толщины пленки. Морфология поверхности пленок молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками сорбата калия и бензоата натрия имеет более развитую поверхность, что связано с особенностями формирования отпечатков.

Установлено влияние соотношения предполимеризационная смесь – темплат (ППС:Т) и интенсивности эксплуатации сенсоров на их чувствительность. Показано, что только при соотношении ППС:Т = 1:1 получают более устойчивые пленки молекулярно-импринтированных полимеров, морфология поверхности не подвергается заметным изменениям, а чувствительность сенсоров начинает уменьшаться только после 23 аналитической серии.

5. Разработан способ определения сорбата калия и бензоата натрия МИП-сенсорами в модельных водных растворах и пищевых продуктах. Экспериментально установлены метрологические характеристики МИП-сенсоров. Диапазон определяемых концентраций консервантов составляет 5.0 – 500 мг/дм³, предел обнаружения сорбата калия – 1.6 мг/дм³ и бензоата натрия – 2.0 мг/дм³.

6. Пьезосенсоры на основе молекулярно-импринтированного полиимида апробированы при анализе содержания сорбата калия и бензоата натрия в безалкогольных напитках. В качестве референтных методов использовали спектрофотометрию и ВЭЖХ. Показано, что погрешность результатов определения содержания консервантов пьезосенсорами и референтными методами не превышает 6 %.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с определением консервантов не только в безалкогольных напитках, но и в других жидких средах пьезосенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность и обоснованность результатов и выводов, представленных в диссертации Ву Хоанг Иен, обеспечены применением современных методов исследования и подтверждается их воспроизводимостью и корреляцией экспериментальных данных, полученных с применением независимых взаимодополняющих методов, а также их согласованностью с известными литературными данными.

Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых журналах и обсуждались на научных конференциях всероссийского и международного уровней.

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 1 статья в рецензируемом научном издании, индексируемом в международной базе данных Chemical Abstracts, 2 статьи в издании, входящем в перечень ВАК по специальности диссертации, 11 в материалах докладов международных и всероссийских научных конференций.

Диссертационная работа изложена на 161 странице печатного текста и содержит 24 таблицы, 59 рисунков. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных сокращений и списка литературы, включающей 168 ссылок на отечественные и зарубежные работы; в 2 приложениях приведены акты внедрения.

Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации и полученные в ней результаты.

Замечания по работе

По содержанию диссертации и представлению ее результатов можно сделать следующие замечания:

1. На странице 15 опечатка “колонку с обращенно-фазовой хроматографией C8”.

2. На странице 40 на представленных на Рис 3.1 ИК-спектрах, спектр молекулярно-импринтированного полимера представлен в другом масштабе, что значительно усложняет возможность сравнения спектров.

3. На странице 58 обсуждаются способы нанесения полимеров, а именно: нанесение шпателем и штампованием, при этом не описывается сама методика нанесения полимера на подложку.

4. На странице 69 на рисунке 4.3 непонятен выбор определяемых концентраций, поскольку явно видно на рис 4.3 что зависимость по первым четырем точкам обладает другим углом наклона, нежели чем при введении в зависимость минимальной концентрации.

5. В пункте 4.2 не представлены данные по воспроизводимости результатов измерений при продолжительных испытаниях, насколько стабильна градуировочная зависимость в течении недели / месяца?

6. Проводились ли исследования стабильности метрологических характеристик от сенсора к сенсору при использовании одного и того же импринтированного полимера?

7. В приложении Б погрешность измерения сигнала с сенсора при исследовании сенсоров с импринтированными полимерами увеличивается на порядок и при этом остается одинаковой в диапазоне трех порядков концентраций, с чем это может быть связано?

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертации и не снижают значимости проведенных автором исследований и полученных результатов, и связаны со сложностью поставленной перед диссертантом задачи.

Заключение

Представленные в рассматриваемой работе результаты исследований вносят вклад в развитие методов аналитической химии.

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

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную соискателем самостоятельно на высоком уровне, и представляет собой решение задачи, имеющей значение для развития методов контроля и диагностики материалов изделий и веществ, а также аналитической химии.

Работа соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции).

Соискатель – **Ву Хоанг Иен** – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.2. Аналитическая химия.

Доцент кафедры химии
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Самарский национальный
исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»
(Самарский университет),
к.х.н., доцент,
специальность 02.00.04 -
Физическая химия

Платонов Владимир Игоревич

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, д.34
тел.: (846) 335-18-26,
Факс: (846) 335-18-36
E-mail: ssau@ssau.ru
кафедра химии: тел.: (846) 335-18-06
E-mail: platonov.vi.2@ssau.ru



Подпись <u>Ляманова В.И.</u> удостоверяю.
Начальник отдела сопровождения деятельности ученых советов Самарского университета
<u>Бояркина</u> Бояркина У.В.
« 15 » 06 20 25 г.