

## ОТЗЫВ

**официального оппонента диссертационной работы  
Рыжковой Елены Александровны  
«Потенциометрические ПД-сенсоры и мультисенсорные системы для  
определения лизина и тиамин в многокомпонентных растворах»,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности  
02.00.02. – аналитическая химия**

Несмотря на современное развитие инструментальных методов анализа, проблема определения биологически активных веществ в объектах с многокомпонентной матрицей различных объектах остается актуальной для современной аналитической химии. Не менее актуально решение задач установления аутентичности пищевых продуктов с применением простых, надежных и, в тоже время, информативных способов.

Продолжают развиваться электрохимические методы анализа, которые позволяют определять аналиты в многокомпонентных водных растворах и биологических жидкостях. Успехи в практической реализации этих методов, активно разрабатываемые новые эффективные и селективные системы для определения органических и неорганических электролитов не исключают дальнейшего развития, а возможности создания новых методов и методик настолько широки, что они востребованы для решения многочисленных аналитических задач, в том числе в анализе пищевых продуктов.

В своем научном исследовании Е.А. Рыжкова поставила цели (и следует отметить успешно с ними справилась):

– исследовать влияние ионов гидроксония на чувствительность сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры), в водных и водно-органических растворах, содержащих лизин и тиамин;

– разработать мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для определения лизина и тиамин в растворах.

В качестве объектов исследования соискатель выбрала водные растворы аминокислот (лизин) и витамин (тиамин), неорганических солей (KCl, NaCl, MgSO<sub>4</sub>), а также восстановленное молоко. Для организации ПД-сенсоров предложены перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК.

**Соискателем установлено**, что участие ионов гидроксония в ионообменных и гетерогенных протолитических реакциях на межфазных границах ионообменная мембрана – анализируемый раствор снижает чувствительность ПД-сенсоров при определении лизина и тиамин в водных растворах. Изучено влияние ионной формы перфторированных сульфокатионообменных мембран на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к ионам лизина, тиамин и гидроксония в водных растворах и восстановленном молоке. Учет влияния концентрации ионов гидроксония в водных растворах и восстановленном молоке, содержащих катионы тиамин, калия и натрия,

позволил соискателю увеличивать чувствительности ПД-сенсора к ионам тиамин. Точность определения катионов тиамин в водных растворах, содержащих неорганические соли увеличивается при совместном использовании перекрестно чувствительного ПД-сенсора на основе перфторированной мембраны в К-форме и стеклянного электрода в массиве мультисенсорной системы

**Практическая значимость** работы состоит в создании мультисенсорной системы с программно-аппаратным комплексом (ПАК) для определения катионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия».

Соискателем разработана мультисенсорная система с ПД-сенсорами, позволяющая распознавать образы восстановленного молока с различным содержанием сухого молока. Мультисенсорная система может быть использована для контроля качества сухого молока, а также для идентификации молочных продуктов.

Диссертационная работа Е.А. Рыжковой содержит все обязательные компоненты кандидатской диссертации и состоит из введения, 6 глав, порядок следования которых отражает логику выполненного исследования, выводов, списка цитируемой литературы из 139 наименований. Работа изложена на 112 страницах, содержит в основном тексте 17 рисунков и 18 таблиц. На 20 страницах Приложения приведены 21 таблица и 5 рисунков.

**В обзоре литературы** (глава 1) выполнен критический анализ литературных данных по исследованиям равновесий на границе ионообменный полимер/ раствор электролита, интерпретированы проблемы экспериментальной и теоретической оценки ПД, обобщены потенциометрические и сенсорометрические способы определения аналитов.

**В главе 2** представлены физико-химические характеристики объектов исследования, а также используемых для организации ПД-сенсоров перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК. Приведены методики подготовки мембран, методики потенциометрического и кондуктометрического исследования мембран и водно-органических растворов.

Описана схема электрохимических ячеек для определения лизина и тиамин в многокомпонентных водных растворах и анализа восстановленного молока. Изложены математические алгоритмы обработки многомерных откликов перекрестно чувствительных сенсоров.

Влияние различных факторов на чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих лизин, тиамин и неорганические катионы, а также в восстановленном молоке изучено в **третьей** главе диссертации.

**В главе 4** приведены результаты разработки и функционирования мультисенсорной системы для определения тиамин в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl с учетом влияния ионов  $H_3O^+$  на отклик сенсоров. Электрохимическая ячейка включает ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ, стеклянный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения и многоканальный потенциометр. Выполнение анализа с

использованием предложенной мультисенсорной системы обеспечивает относительную погрешность определения тиамин не более 7 %, предел обнаружения составляет  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М, предел определения  $5,8 \cdot 10^{-5}$  М, относительное стандартное отклонение результатов определения не более 0,07, время анализа не превышает 7 минут.

В главе 5 обсуждаются результаты определения ионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и лечебно-профилактических солях с использованием программно-аппаратного комплекса.

Методология анализа и результаты исследования восстановленного молока с использованием ПД-сенсоров приведены в главе 6. Мультисенсорная система для распознавания образов восстановленного молока с различным содержанием сухого включает два ПД-сенсора на основе мембран МФ-4СК в К- и Н- формах, Na-СЭ, NH<sub>4</sub>-СЭ, Са-СЭ, стеклянный электрод для измерения рН и хлоридсеребряный электрод сравнения. Исследованы хронопотенциометрические зависимости откликов ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в Н- и К-формах в восстановленном молоке. Предложено лизин и тиамин (с учетом влияния ионов гидроксония на отклик ПД-сенсора) в восстановленном молоке определять методом добавок.

Выводы отражают новизну, практическую значимость и сущность исследований.

Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы.

Результаты исследований широко **апробированы**, доложены на многочисленных научных, в том числе международных конференциях. По материалам диссертации опубликованы 12 работ, 4 из них – в журналах, входящих в утвержденный ВАК МОН РФ перечень научных изданий, в т.ч. в журналах «Аналитика и контроль» и «Заводская лаборатория. Диагностика материалов»). Новизна исследования подтверждена патентом РФ.

**Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть применены** органами Роспотребнадзора, учреждениями, осуществляющими мониторинг пищевых продуктов, диетических продуктов, премиксов, биологически активных добавок, а также могут быть использованы в научной работе Института физиологически активных веществ РАН, Института биохимии им. А.Н. Баха РАН, классических университетов, Теоретические обобщения соискателя могут быть рекомендованы для включения в спецкурсы химических факультетов университетов.

Обширный библиографический и экспериментальный материал, полученный лично соискателем, грамотно обобщен и не вызывает сомнений. Диссертация и автореферат изложены современным научным языком.

Соискатель грамотно сформулировала цели и задачи исследования и полностью с ними справилась.

Фактически, в последнем предложении основного текста диссертации соискателем сформулирован вектор дальнейшего развития научных исследований по теме диссертации.

Особо следует отметить поддержку исследований соискателя Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 12-08-00743 и 13-03-

97502) и программой «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты 10493р/16780 и 1128р/20823, 2012-2013 гг.). Результаты исследований Рыжковой Е.А. включались в отчет (раздел пищевые продукты и корма) Научного совета по аналитической химии РАН (автор отзыва формировал итоговые отчеты в течение нескольких лет).

По диссертационной работе и автореферату имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. В литературном обзоре на с. 10-12 приведены общеизвестные положения, следовало указать используемые поисковые системы, глубину проработки при подготовке обзора литературы.
2. На с. 40 декларировано, что при обработке мембран соответственно 10 % и 1М растворами KCl и LysHCl происходит полная замена ионов  $H^+$  на ионы  $K^+$  и  $LysH_2^{2+}$ , однако, как это установлено не показано.
3. На с. 89 описывается процедура оптимизации экспериментальных данных, но не алгоритм их оптимизации.
4. Чем обусловлен выбор массовых долей (0,40, 1,30, 3,40 и 8,46 %) сухого молока при приготовлении восстановленного?
5. Целесообразно изучить влияние производственных и технологических факторов при производстве сухого молока на результаты анализа восстановленного молока.
6. В табл. 4.2, 5.3 диссертации и в табл. 2 автореферата не приведены уровни значимости и число измерений.

Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают положительной оценки диссертации.

В целом диссертационная работа Рыжковой Е.А. «Потенциометрические ПД-сенсоры и мультисенсорные системы для определения лизина и тиамина в многокомпонентных растворах» представляет **завершенную научно-исследовательскую работу**, которая удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Рыжкова Елена Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор химических наук,  
профессор кафедры физической и аналитической химии,  
проректор по учебной работе  
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет  
инженерных технологий»



П.Т. Суханов

23.04.2014

394036, Воронеж, проспект Революции, 19

тел./ факс +7473-2555307

E-mail: pts@vsuet.ru, pavel.suhanov@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЗАВЕРЯЮ

Начальник управления кадров

Суханова П.Т.  
Начальник управления кадров