

УТВЕРЖДАЮ

И.О. директора  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова Российской  
академии наук

д.х.н. К.С. Гавричев

«24» апреля 2014 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Рыжковой Елены Александровны «Потенциометрические ПД-сенсоры и мультисенсорные системы для определения лизина и тиамин в многокомпонентных растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Разработка экспрессных, экологических и недорогих методов качественного и количественного анализа многокомпонентных систем является актуальной задачей современной аналитической химии. Использование в качестве аналитического сигнала потенциала Доннана позволяет повысить точность, чувствительность и стабильность результатов анализа. Показанная ранее в работах научной группы под руководством профессора Бобрешовой Ольги Владимировны возможность определения объемных ионов аминокислот, витаминов, лекарственных препаратов с помощью ПД-сенсоров, обеспечивает возможность создания аналитических систем на их основе для анализа пищевых и лечебно-профилактических продуктов. В частности, такая практическая задача, как исследование качества молочных продуктов с точки зрения их пищевой ценности, является широко распространенной. Однако в существующие на сегодняшний день методы являются или недостаточно достоверными, или дорогостоящими, длительными и сложными в реализации.

Диссертационная работа Рыжковой Елены Александровны посвящена исследованию влияния ионов гидроксония на чувствительность ПД-сенсоров в водных и водно-органических растворах, содержащих лизин и тиамин, и разработке систем для качественного и количественного определения катионов в многокомпонентных системах, в том числе в растворах восстановленного молока. Тема исследования является *актуальной* как для развития фундаментальных представлений о процессах ионного обмена, происходящих на границе мембрана/анализируемый раствор, так и для решения более частных задач аналитических систем для качественного и количественного определения катионов в восстановленном молоке и в лечебно-профилактической соли.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной работе Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты №№ 12-08-00743-а, 13-03-97502 р\_центр\_а) и программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия

развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты 10493p/16870 и 12128p/20823)

Диссертационная работа Рыжковой Е.В., выполненная в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 112 страницах, состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитированной литературы, содержащего 139 ссылок на источники, и включает приложения на 20 страницах.

Во *введении* Рыжкова Е.А. аргументированно формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко определяя цель исследования и задачи, необходимые для ее достижения.

*Первая глава* посвящена обзору литературы. В ней описаны основы потенциометрии, типы сенсоров, устройство ПД-сенсоров, а также подходы к созданию мультисенсорных систем. Приведены сведения об аналитических системах для определения аминокислот, как в водных растворах, так и в пищевых и лечебно-профилактических продуктах. На основании критической оценки и интерпретации известных из научной литературы результатов сформулированы задачи исследования.

В *главе 2* приведены сведения об объектах исследования. Описаны некоторые свойства и строение перфторированных ионообменных сульфокатионитовых мембран; подробно рассмотрены свойства исследуемых в работе растворов, а также состав молока в зависимости от условий его обработки. Приведены экспериментальные и расчетные методики и аппаратура, которые были использованы для подготовки и анализа объектов исследования и интерпретации результатов.

В *главе 3* представлены результаты исследования чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран в различной ионной форме к ионам гидроксония, лизина и тиамин в водных растворах и в растворах восстановленного молока. Исследовано влияние концентрации восстановленного молока на чувствительность ПД-сенсоров к определяемым ионам. Установлено, что в случае исследования растворов, содержащих ионы  $\text{Thiamin}^{z+}$ , следует учитывать влияние ионов гидроксония.

*Глава 4* посвящена описанию результатов количественного определения катионов в полиионных растворах  $\text{ThiaminCl} + \text{KCl} + \text{NaCl}$  с различными концентрациями компонентов с относительной погрешностью 7%, определены пределы обнаружения и определения компонентов. Выбор ионной формы мембраны основывался на результатах, полученных в главе 3.

В *главе 5* описаны результаты определения катионов  $\text{LysH}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в водных растворах и в лечебно-профилактических солях с использованием разработанного ПАК. Состав солей, определенный с помощью ПАК, сопоставлен с составом, определенным методами, описанными в технических условиях данного продукта.

Результаты определения катионов лизина и тиамин методом добавок в растворах восстановленного молока с использованием ПД-сенсоров приведены в *главе 6*. Разработанные системы позволяют определять концентрацию катионов с точностью 10%.

Вспомогательные рисунки и таблицы представлены в *приложении*.

Полученные в диссертационной работе результаты достаточно полно изложены в автореферате и **опубликованы** в двенадцати печатных работах, в том числе четырех статьях в журналах, включенных в перечень ВАК РФ; семи тезисах докладов на международных и российских конференциях. По результатам работы получен один патент на полезную модель.

**Апробация** работы осуществлена на представительных научных конгрессах и конференциях, в которых участвовали ведущие российские и зарубежные специалисты в области аналитической химии и мембран и мембранных технологий.

**Обоснованность и достоверность научных положений и выводов** диссертационной работы базируется на том, что она выполнена на высоком научно-методическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования и подходов к многомерному анализу и подтверждается системным подходом автора к изучению объектов исследования

Все основные результаты настоящей диссертации отмечены несомненной **новизной** (они перечислены в соответствующем разделе вводной главы), среди которых следует отметить наиболее важные:

1) обоснование необходимости учета концентрации ионов гидроксония для повышения чувствительности ПД-сенсора к ионам тиамина;

2) результаты исследования чувствительности ПД-сенсоров в индивидуальных исследуемых растворах, на основании которых сделана мультисенсорная система для количественного и качественного определения катионов в мультиионных растворах.

Отдельно необходимо отметить несомненную **практическую ценность** диссертационной работы, о которой свидетельствует наличие патента РФ. В рамках диссертационной работы не только разработаны научные основы для количественного определения таких жизненно важных компонентов, как лизин и тиамин в индивидуальных растворах, но и разработана система для анализа мультиионных растворов. **Значимость результатов для науки и производства** заключается в возможности использования разработанного программно-аппаратного комплекса для проведения экспрессного анализа катионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и образцах лечебно-профилактической соли без необходимости привлечения высококвалифицированных кадров.

Ведущая организация **рекомендует использовать результаты диссертационной работы** в учебном процессе при подготовке соответствующих кадров и в практической работе организаций, занимающихся выпуском сенсорных систем (например, ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва, ООО НПО Химприбор, г. Владимир, ООО «Экрос - Аналитика», г. Санкт-Петербург), а также пищевых предприятий, выпускающих и использующих молочную продукцию, и учреждений, осуществляющих контроль за ее качеством

При прочтении автореферата и диссертации возникло несколько **вопросов и замечаний**:

1. Автор утверждает, что в качестве растворов сравнения в ПД сенсорах могут выступать растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LysHCl}$  (раздел 1.3.1, стр. 26). Не очевидно почему, растворы на основе других соединений (например, тиамин хлорид, исследуемый в данной работе) не могут выступать в этом качестве? Кроме того, в обзоре литературы не описано, подходят ли ПД-сенсоры только для определения

аминокислот и витаминов или для более широкого спектра объектов (например, для неорганических ионов, лекарственных препаратов).

2. Автор утверждает, что при переводе мембраны МФ-4СК из протонной формы в  $K^+$  или  $LysH_2^{2+}$  происходит полная замена катионов (стр. 40), однако в работе не приведено описание того, как контролировали степень замещения.

3. В работе использовали водно-органические растворы, содержащие восстановленное молоко и добавки  $LysHCl$  ( $ThiaminHCl$ ) с концентрациями от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М, значения рН которых составляли  $6,87 \pm 0,06$  (стр. 41). При этом в таблицах 4-11 Приложения указанные величины рН растворов восстановленного молока варьируются от 4,02 до 6,65 в зависимости от доли сухого молока в растворе, природы и концентрации добавки. С чем связано несоответствие приведенных данных? Для градуировки ПД-сенсора и ИСЭ использовали уравнения (4.1) и (4.2), в которых оценки чувствительности ко всем компонентам одинаковы и для сенсора, и для ИСЭ. Это означает, что данные параметры должны быть эквивалентны друг другу. Если это не описка, тогда в чем смысл их введения?

4. Чем можно объяснить существенное расхождение массовых долей солей  $NaCl$  и  $LysHCl$  в исследуемом образце лечебно-профилактической соли при определении с помощью мультисенсорной системы с привлечением ПАК и стандартных методик ( $0,031 \pm 0,09$  и  $0,58 \pm 0,06$  для  $NaCl$ ;  $0,07 \pm 0,010$  и  $0,023 \pm 0,010$  (*в пересчете на соль*) для  $LysHCl$  соответственно)?

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой оценке исследования.


#### Общая оценка диссертации

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.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утверждён на заседании коллоквиума секции ученого совета ИОНХ РАН (протокол № 4 от 24.04.2014 г.).

Отзыв составили ст.н.с. ИОНХ РАН, к.х.н. Сафронова Е.Ю., заведующий сектором ионного переноса ИОНХ РАН, проф., чл.-корр. РАН Ярославцев А.Б.

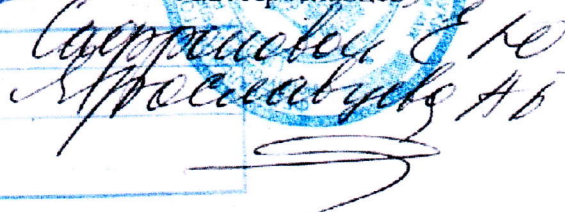
Ст. н.с. ИОНХ РАН, кандидат химических наук  
Почтовый адрес 119991, ГСП-1, г. Москва,  
Ленинский проспект, д. 31. Тел. +7(495) 952-24-87.  
E-mail: [safronova@igic.ras.ru](mailto:safronova@igic.ras.ru)

 Е.Ю. Сафронова

24.04.2014г.

Зав. сектором ионного переноса ИОНХ РАН,  
член-корреспондент РАН, профессор  
Почтовый адрес 119991, ГСП-1, г. Москва,  
Ленинский проспект, д. 31. Тел. +7(495) 952-24-87.  
E-mail: [yaroslav@igic.ras.ru](mailto:yaroslav@igic.ras.ru)

  
А.Б. Ярославцев



ДОСТОВЕРНО

зам. секретаря ИОНХ РАН