

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директор Института геохимии и
аналитической химии

им. В.И. Вернадского РАН

доктор химических наук, профессор

 В.П. Колотов

« 1 » июня 2016 г.



ОТЗЫВ ведущей организации

на диссертацию Дувановой Ольги Васильевны «Определение олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Актуальность темы диссертационной работы. Последнее время уделяется повышенное внимание производству растительных масел. Для оценки качества и безопасности, которых используют, как правило, хроматографические и спектральные методы анализа. При этом остается востребованным проведение анализа непосредственно на производстве.

Одним из важных показателей натуральности жиров и масел является их жирнокислотный состав, в частности, количественное соотношение высших насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, таких как, пальмитиновая и олеиновая. Известные методы контроля содержания жирных кислот требуют достаточно сложной пробоподготовки, дорогостоящего оборудования, отличаются длительностью анализа. В связи с этим актуальным является разработка экспрессных способов определения жирнокислотного состава растительных масел за максимально короткое время, без применения дополнительных реагентов и отличающихся достаточной простотой реализации. Одними из перспективных для решения этих задач являются химические сенсоры с селективным покрытием, в

качестве которого, как правило, используют полимерные материалы. Среди большого разнообразия полимеров отдельную нишу занимают полимеры с молекулярными отпечатками, обладающие способностью связывать те молекулы, в присутствии которых был осуществлен их синтез.

В этой связи тема диссертации Дувановой О.В. «Определение олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками», безусловно, является актуальной.

Представленная диссертационная работа посвящена разработке химических сенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в жидкостях.

Работа Дувановой О.В. выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г.

Научная новизна. Автором подобраны условия синтеза полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот на основе полиимидов: ПМ (диангидрид 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксид), РД (диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и ди(4-амино)фениловый эфир резорцина) и ДФО (диангидрид дифенилоксида-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и фениловый эфир 4,4'-диаминодифенилоксида).

При выполнении исследования использованы современные физико-химические методы анализа. На основе проведенных исследований свойств структурно сходных полиимидов был выбран полиимид ПМ обладающий лучшей сорбционной способностью к целевым кислотам.

Апробированы способы определения олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическими сенсорами на основе ПМО в модельных растворах и растительных маслах в статическом и динамическом режимах.

Практическое значение работы. Диссертационная работа имеет практическое значение для оценки качества растительных масел в

экспертных лабораториях, что подтверждается внедрением разработанных способов определения олеиновой и пальмитиновой кислот в аналитическую лабораторию.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов. Работа изложена на 152 страницах, содержит 26 таблиц, 59 рисунков. Список цитируемой литературы включает 221 источник.

В главе 1 представлен обзор литературы современных методах анализа карбоновых кислот, систематизированы сведения о химических сенсорах и применение их в различных средах. Рассмотрены способы повышения селективности химических сенсоров. Представлены данные по синтезу и методам исследования полимеров с молекулярными отпечатками. На основании проведенного обзора литературы сформулированы цель и задачи данной работы.

В главе 2 приведены свойства исследуемых объектов, схемы установок для пьезосенсорного определения веществ в статическом и динамическом режимах и методики выполнения эксперимента. А также даны краткие характеристики использованных в работе методов: ИК-спектроскопии, эталонной порометрии, сканирующей силовой и электронной микроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

В главе 3 представлены результаты исследования свойств структурно сходных полиимидов ПМ, РД, ДФО, а также полимеров с молекулярными отпечатками синтезированных на их основе. В ходе работы были выбраны оптимальные соотношения предполимеризационная смесь – темплат 1:1. При этом полимеры с молекулярными отпечатками на основе ПМ обладают большей избирательностью, чем полимеры на основе РД и ДФО. Достоверность полученных результатов по исследованию свойств полимеров подтверждена применением современных физико-химических методов.

В главе 4 приведены результаты апробации сенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками, на модельных растворах и растительных маслах в двух режимах – статическом

и динамическом. Рассчитаны импринтинг-фактор и коэффициент селективности. Для оценки избирательности модифицированного сенсора к целевому компоненту проанализированы модельные бинарные и тройные смеси жирных кислот.

Выводы соответствуют цели и поставленным задачам исследования.

Основное содержание работы изложено в 23 публикациях, из них – 8 статей, опубликованы в журналах, входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий, 12 тезисов докладов, 3 патента.

По диссертации имеются некоторые замечания:

1. Первичными данными при работе с пьезосенсорами являются хроночастотограммы, зависимости частоты от времени. Следовало бы в диссертации представить графики частота-время, иллюстрирующего отклик сенсора на ввод пробы. В работе описана «Установка для определения жирных кислот в жидкостях в проточно-инжекционном режиме». Следовало бы при работе с данной установкой продемонстрировать данные характеризующие его отклик, воспроизводимость, кинетику.

2. Недостаточно четко в диссертации определен аналитический сигнал, нет обсуждения физической природы отклика пьезосенсора при измерениях в жидкости. В автореферате ситуация усугубляется: слово «частота» в любом виде встречается один раз! Следовало бы в работе четко указать, что такое «аналитический сигнал».

3. В методической второй главе Диссертации не достаточно информации о способе нанесения чувствительного слоя на пьезосенсор. При внимательном изучении некоторые сведения обнаружилось в главе 3 (с.61-67). Там же есть ссылка на хроночастотограммы (в тексте «хроночастотограммы»), которые характеризуют изменение массы при поликонденсации. Эти оригинальные результаты почему-то «сосланы» в Приложение (рис.1-9), хотя, казалось бы, имеют куда более прямое отношение к теме, чем, например, «Схема системы управления сканирующим силовым микроскопом» и прочие взятые из литературы детали

методов исследования полимеров.

4. В разделе условия проведения измерений (стр 44) сказано, что « для каждой концентрации жирной кислоты измерения повторяли не менее 3 раз». Чем обосновано количество повторных измерений?

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку рецензируемой работы.

На основании вышесказанного считаем, что диссертация Дувановой Ольги Васильевны «Определение олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками» соответствует специальности 02.00.02 - аналитическая химия, отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства российской Федерации от 24 сентября 2013 года как научная квалификационная работа, в которой содержится решение актуальной задачи по определению жирных кислот в растительных маслах пьезоэлектрическими сенсорами, имеющей существенное значения для аналитической химии.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании лаборатории химический сенсоров и определения газообразующих примесей, (протокол № 3 от 30 мая 2016 г.)

Доктор технических наук, профессор,
заведующий лабораторией химических
сенсоров и определения
газообразующих примесей

Зуев Борис Константинович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19
Телефон: +7 (499) 137-14-84.

Адрес электронной почты: : geokhi.ras.ru

