

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Паршиной Анны Валерьевны на тему:
«Потенциометрическое определение органических и неорганических ионов в водных растворах с помощью перекрестно чувствительных сенсоров на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Сенсорные технологии, особенно в современных вариантах типа «электронный язык», способны решать сложные задачи определения отдельных соединений в сложных многокомпонентных смесях. Новые возможности открываются при создании массивов потенциометрических ПД-сенсоров.

Диссертационная работа Паршиной А.В. посвящена актуальной задаче аналитической химии – разработке мультисенсорных систем на основе перекрестно чувствительных ПД-сенсоров, содержащих гибридные перфторированные сульфокатионообменные мембраны и наночастицы неорганических оксидов, для отдельного количественного определения ряда неорганических и органических ионов.

Для достижения поставленной цели диссертантом проведено изучение новых типов сенсорных материалов для массивов ПД-сенсоров, проведен обоснованный выбор хемометрических алгоритмов обработки аналитических сигналов от мультисенсорных систем.

В работе исследовались потенциометрические ПД-сенсоры на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран для экспрессного определения биологически активных веществ (аминокислот, витаминов, лекарственных веществ) и ряда неорганических ионов в водных растворах.

Для проведения исследования автором использовались следующие методы: потенциометрия (рН-метрия и ионометрия), кондуктометрия, спектрофотометрия, гравиметрия, термогравиметрия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, математические методы обработки аналитических сигналов, статистические методы обработки экспериментальных данных, компьютерные программы для многомерной градуировки массивов сенсоров и расчета концентрации определяемых ионов.

Диссертантом на основе большого объема экспериментальных данных разработаны новые научные подходы создания и функционирования перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран для анализа полиионных растворов, что составляет **научную новизну** рецензируемой работы.

Практическая значимость исследования подтверждается многочисленными примерами применения мультисенсорных систем с

программируемым многоканальным потенциометром для количественного определения ионов аминокислот, витаминов, лекарственных веществ и неорганических ионов в технологических растворах, фармацевтических формах, хозяйственно-бытовых стоках.

Важным практическим результатом является применение мультисенсорных систем с ПД-сенсорами для качественного анализа восстановленного молока, для идентификации молочных продуктов, различных сортов пива.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, что обусловлено высоким уровнем методического обеспечения с привлечением комплекса взаимодополняющих методов, проведенной математической обработкой аналитических сигналов, сигналов от мультисенсорных систем.

Диссертационная работа Паршиной А.В. написана хорошим литературным языком, включает: введение, литературный обзор (глава 1), описание объектов и методов исследования (глава 2), четыре содержательных главы, описывающие основные полученные экспериментально результаты, выводы, список цитируемой литературы (338 источников) и приложения. Работа изложена на 247 страницах компьютерной верстки, содержит 52 рисунка, 46 таблиц и 29 страниц приложений.

Автор диссертации в литературном обзоре анализирует 338 источников. В целом можно отметить, что представленный обзор показывает хорошее знание автором современного состояния вопросов, связанных с мультисенсорным анализом многокомпонентных растворов, отмечается, что единичные работы посвящены разделному определению аминокислот, витаминов, и лекарственных веществ в многокомпонентных водных средах. Гибридные мембраны не нашли широкого применения в потенциометрических сенсорах. Следует отметить, что на основе критического анализа литературных данных, автор обосновывает необходимость создания массивов ПД-сенсоров для определения биологически активных веществ и подчеркивает перспективность использования перфторированных сульфокатионообменных мембран.

Следует отметить основательность главы 2.

Автором проведён обоснованный выбор анализируемых объектов: актуальным является определение в пищевых продуктах аминокислот и витаминов; в фармацевтических и медицинских средах – лекарственных веществ, витаминов и неорганических электролитов; в хозяйственно-бытовых стоках – токсичные местноанестезирующие, серосодержащие вещества.

Всего в работе было исследовано 14 представителей аминокислот и витаминов, 5 неорганических электролитов. Исследуемыми пищевыми продуктами были непастеризованное пиво и восстановленное молоко (ряда Воронежских предприятий).

Автором дается подробное описание объектов исследования, приведены физико-химические характеристики всех исследованных в работе мембран и гибридных материалов на их основе. В качестве допантов использованы

немодифицированные и модифицированные диоксиды циркония и кремния и кислая цезиевая соль фосфорновольфрамовой кислоты; всего в работе исследовано 15 образцов мембран; приведены микрофотографии гибридных мембран, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Особо следует отметить разделы по оригинальным конструкциям ПД-сенсоров и мультисенсорных ячеек – это методические руководства по моделированию составов мембран, используемой аппаратуре, условиям хранения ПД-сенсоров, приведены схемы электрохимических ячеек, представлен раздел с подробным описанием алгоритмов многомерной градуировки сенсоров в полиионных растворах и распознавания образцов пищевых продуктов (выбраны регрессия по дробным наименьшим квадратам (PCR) и проекция на латентные структуры (PLS)). Приведены примеры величин коэффициентов градуировочных уравнений, полученных методами PCR и PLS, погрешности их определения. Автором приведены данные по оптимизации состава массива сенсоров для распознавания образцов пищевых сред методом главных компонент (PCA).

Заслуживает особого внимания материал по аппаратно-программным комплексам для потенциометрических мультисенсорных систем с подробным описанием всех параметров, способов фильтрации от помех, диалоговые окна программы для автоматизации градуировки массива сенсоров, определение концентрации компонентов в полиионных растворах и т.д. – этого я не встречала ни в одной рецензируемой диссертации.

В данной главе приведены подробные (референтные) методики определения аминокислот и витаминов.

В главе 3 рассматриваются принципы организации и функционирования ПД-сенсоров. Автором предложен принципиально новый подход к конструированию ПД-сенсоров (рассматривается влияние раствора сравнения, пространственного разделения границ сенсора с растворами различного состава). Предложен способ оценки потенциала Доннана в электромембранных системах. Показаны перспективы использования пленок на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран, модифицированных наночастицами допантов для моделирования состава мембран ПД-сенсоров с высокой перекрестной чувствительностью.

Глава 4 посвящена оценке параметров перекрестной чувствительности новых ПД-сенсоров в растворах исследуемых органических и неорганических веществ. Эта глава самая большая по объему и интересна в теоретическом плане.

Рассматривается влияние на характеристики ПД-сенсоров:

- типа перфторированных сульфокатионообменных мембран, способа их получения, ионномолекулярного состава на чувствительность ПД-сенсоров к органическим катионам различной природы (к ионам витаминов и гидроксония);
- протоноакцепторной способности допантов в растворах новокаина и лидокаина;

- протонодонорных и протоноакцепторных свойств допанта в водных растворах глицина, аланина;
- гидрофобизации поверхности допанта в мембранах в растворах аминокислот с гидрофильным радикалом.

Достаточно большой по объёму экспериментальный материал, в котором учитывается влияние различных факторов на характеристики ПД-сенсоров в растворах исследуемых веществ, для наглядности надо было бы табулировать или прописать алгоритмы в виде схем по отдельным классам определяемых соединений, чтобы критически подойти к выбору состава мембран, модификаторов, учесть состояния соединений в водных растворах, кислотности и т.д.

Применение массивов ПД-сенсоров для определения ионов аминокислот, витаминов и щелочных металлов в полиионных растворах, а также аминокислот и серосодержащих соединений рассмотрено в главе 5;

Использованию мультисенсорных систем для распознавания образцов непастеризованного пива и восстановленного молока посвящена глава 6.

Автором для автоматизации анализа разработан аппаратно-программный комплекс, включающий многоканальный анализатор и программу для ЭВМ.

Диссертант приводит после каждой главы выводы, что позволяет оценить значимость полученных экспериментальных данных. Заключение и основные выводы в целом по диссертации позволяют выстроить логику огромного экспериментального материала, критически оценить полученные в работе результаты.

Оценивая рецензируемую работу в целом, можно с уверенностью отметить, что данное исследование в настоящее время является одним из лучших практических руководств по созданию мультисенсорных систем и способам обработки многомерных данных от таких систем.

По работе можно сделать несколько замечаний и пожеланий:

1. Автором не указываются закономерности, установленные в диссертационной работе, по выбору мембранных материалов допантов, связи электроаналитических характеристик с параметрами активных компонентов и т.д.

2. Показательна была бы таблица по аналитическому применению мультисенсорных систем и способам обработки данных с указанием референтных методов.

3. Автором не указывается, как влияют компоненты матриц (пиво, молоко) на отклик ПД-сенсоров.

4. Не приводятся сравнения результатов определения аналитов, полученных с ПД-сенсорами и стандартных методов (титриметрия, фотометрия) по F- и t-критериям. Какова погрешность определения?

5. Не приводятся результаты определения аминокислот, витаминов, лекарственных веществ в технологических растворах, фармацевтических формах и хозяйственно-бытовых стоках (или это перспективы?).

Сделанные замечания не снижают общее хорошее впечатление от диссертационной работы.

Высокая научная эрудиция автора проявилась как в анализе литературных данных, так и в постановке, проведении экспериментов, глубоком анализе их результатов. Результаты диссертационной работы опубликованы в 30 статьях, входящих в перечень ВАК РФ, 9 патентах РФ. Работа прошла апробацию на многочисленных Международных, Всероссийских конференциях, съездах, симпозиумах и конгрессах. Выводы, сделанные в работе, не вызывают сомнений и вытекают непосредственно из результатов проведенных исследований.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Паршиной А.В., направленная на разработку новых потенциометрических ПД-сенсоров и выбор алгоритмов обработки данных, по объему полученного экспериментального материала, его новизне, уровню обсуждения результатов, их научному и практическому значению соответствует требованиям п.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявленным к докторским диссертациям, как работа, совокупность теоретических положений которой можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, имеющее существенное значение для развития сенсорных технологий, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент,

профессор кафедры аналитической химии и химической экологии,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,

доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия),
профессор

Елена Григорьевна Кулапина

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1

Телефон: 8(8452)51-64-11

Электронная почта: kulapinaeg@mail.ru

