

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Паршиной Анны Валерьевны «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

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Несмотря на то, что «электронный нос» и «электронный язык» являются широко известными понятиями и вызывают живой интерес у исследователей, применение этих систем для практических целей ограничено. Это связано с ограниченной базой выпускаемых сенсоров, электрохимических ячеек и измерительных комплексов. Для обработки экспериментальных данных используются хемометрические подходы, что требует развития способов обработки многомерных данных и совершенствования программного обеспечения для их реализации. В теоретическом плане перспективным направлением является разработка и совершенствование мультисенсорного подхода для анализа многокомпонентных сред, содержащих органические и неорганические ионы, путем поиска новых гибридных ионообменных мембран, изучения механизмов их взаимодействия с ионами аналитов и выявления корреляции между свойствами мембран и характеристиками сенсоров на их основе. Актуальными остаются проблемы экспрессного определения различных биологически-активных веществ в водных средах и расширения круга определяемых веществ. Не разработана также и целостная методология анализа продуктов питания и объектов фармации с использованием потенциометрических мультисенсорных систем.

В связи с этим диссертационная работа Паршиной А.В., посвященная развитию теоретических и экспериментальных основ функционирования перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоров), на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран, предназначенных для одновременного определения органических и неорганических катионов и анионов в водных средах, является *актуальным научным исследованием*. Развитие данного научного направления имеет важное научное и практическое значение, как для аналитической, так и для пищевой химии и фармации.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 338 ссылок на отечественные и

зарубежные работы, и приложения. Работа изложена на 276 страницах, содержит 52 рисунка и 46 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы и поставлены основные задачи.

В работе представлен критический литературный обзор (глава 1), в котором выделены преимущества вольтамперометрических и потенциометрических сенсоров при решении конкретных аналитических задач, охарактеризованы мультисенсорные системы для качественного анализа и определения компонентов многокомпонентных сред, рассмотрены подходы к анализу многомерных данных применительно к этим системам.

При рассмотрении вопросов разработки гибридных мембран для химических сенсоров автор проводит обсуждение в рамках взаимосвязи структура – свойство – функция, что позволяет ей в дальнейшем поставить задачи и предложить инновационные пути их решения. Особое внимание уделено теоретическим подходам для оценки потенциала Доннана и обсуждены проблемы его экспериментальной оценки.

Представленный в диссертационной работе обзор литературных данных характеризуется глубиной, обширностью, критическим анализом и высокой степенью обобщения материала. Проведенный анализ литературных данных позволил Паршиной А.В. обосновать актуальность и выделить новизну полученных результатов в разрабатываемом ею новом направлении аналитической химии, поставить и решить задачи исследований.

Во второй главе представлены данные об объектах и методах исследования. Представлены физико-химические характеристики аналитов и их водных растворов, перфторированных сульфокатионообменных мембран и гибридных материалов на их основе. Описаны оригинальные конструкции ячеек с ПД-сенсорами и ячеек для одновременной оценки потенциала Доннана в нескольких электрохимических системах. Особый интерес представляют оценка аналитических характеристик перекрестно чувствительных ПД-сенсоров и алгоритмы обработки многомерных данных. Описаны методики определения аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах независимыми/стандартизованными методами. Приведенная в тексте (с.90) ссылка ([319] – ГОСТ 21138.3-85 Мел. Метод определения массовой доли хлорид-ионов в водной вытяжке) на методику определения пиридоксина гидрохлорида в растворе, вызывает некоторое недоумение. Используя эту методику можно определить содержание пиридоксина гидрохлорида в его водном растворе, но в смешанных растворах применение этой методики, вероятно, будет ограничено. Не известны и метрологические характеристики методики.

В третьей главе рассмотрены принципы организации и функционирования сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана. В результате проведенных исследований и расчетов предложены: принципиально новый подход к организации потенциометрического сенсора, обладающего улучшенными характеристиками (стабильностью и чувствительностью) в полиионных растворах; способ оценки потенциала Доннана в нескольких электромембранных системах, позволяющий одновременно получать набор значений откликов подобно мультисенсорной системе. Проведено обоснование и показана возможность использования пленок на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран, градиентно модифицированных по длине образца наночастицами допантов, в качестве материала для перекрестно чувствительных ПД-сенсоров.

В четвертой и пятой главах представлены исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран к органическим и неорганическим катионам и анионам в водных растворах и разработанные массивы сенсоров для определения катионов и анионов аминокислот, витаминов, лекарственных веществ и неорганических электролитов в широком диапазоне рН в модельных растворах, фармацевтических формах и стоках медучреждений. Проведено сравнение характеристик разработанных ПД-сенсоров и описанных в литературе потенциометрических сенсоров на основе пластифицированных мембран для определения новокаина и лидокаина в индивидуальных растворах и лекарственных формах. Преимуществами ПД-сенсоров являются более низкие пределы обнаружения ионов и возможность определения этих аналитов при их совместном присутствии с погрешностью менее 11%.

Шестая глава «Мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для оценки качества пищевых продуктов» является логичным завершением всего комплекса исследований. Методические приемы и алгоритмы исследований, приведенные в этой главе, могут быть использованы для анализа других пищевых продуктов, качество которых определяется их ионно-молекулярным составом. На примерах оценки качества пива в условиях розлива и хранения и распознавания образов восстановленного молока с долей сухого от 0,40 до 8,6% разработаны мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами (ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в K^+ -форме, чувствительный ко всем присутствующим в пиве катионам, для молока – два ПД-сенсора на основе мембраны МФ-4СК в H^+ - и K^+ -форме) и ионоселективными электродами. Оптимизацию массивов сенсоров проводили с использованием метода главных компонент. С учетом полученных экспериментальных данных разработаны компьютерные программы для

распознавания образов пива в условиях розлива и хранения.

В заключительном разделе автор подводит основные итоги выполненных исследований, приводит основные выводы и намечает перспективы дальнейших исследований в данной области.

Научная новизна и практическая значимость полученных результатов

Научные результаты, полученные Паршиной А.В., имеют несомненную научную новизну и немалую теоретическую значимость.

В диссертационной работе теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность снижения взаимовлияния процессов на границах мембраны потенциометрического сенсора с раствором сравнения и исследуемым раствором и на этой основе разработаны новые потенциометрические сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана. Предложены способы направленного изменения чувствительности ПД-сенсоров к органическим катионам и анионам, отличающихся размером, природой функциональных групп и гидрофильностью радикала, путем химической обработки перфторированных сульфокатионообменных мембран или использованием гибридных материалов на их основе. Впервые выполнено одновременное определение катионов и анионов в водных растворах с помощью сенсоров на основе катионообменных гибридных мембран.

Перечисленные положения позволяют положительно оценить новизну проведенных исследований и полученных результатов.

Несомненную практическую ценность представляют предложенная конструкция потенциометрического сенсора, позволяющая снизить взаимовлияние процессов на границах ионообменной мембраны с раствором сравнения и исследуемым раствором; способ оценки потенциала Доннана для нескольких мембран, погруженных в исследуемый раствор, позволяющий одновременно получать набор значений откликов подобно мультисенсорной системе. Разработаны системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами и аппаратно-программными комплексами для экспресс-определения органических (аминокислот, витаминов, лекарственных веществ) и неорганических ионов. Методические приемы и алгоритмы исследований, приведенные в диссертационной работе, могут быть использованы для анализа других объектов, качество которых определяется их ионно-молекулярным составом.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций

Паршиной А.В. проведен большой по объему, грамотно и логично спланированный и тщательно выполненный эксперимент. При выполнении эксперимента использовалось сертифицированное оборудование, полученные результаты сопоставлены с литературными данными и данными независимых стандартных методов. Объем проведенных теоретических и экспериментальных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые приборы, реактивы и методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам.

Положения, выносимые на защиту, отвечают цели и задачам работы, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным. Работа Паршиной А.В. имеет законченный характер. Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, опубликованные соискателем научные статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям. Работа логично изложена и аккуратно оформлена.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в 30 публикациях в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, широко обсуждались на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня. Автор имеет 9 патентов РФ.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученный в диссертационной работе Паршиной А.В. аналитический и экспериментальный материал представляет значительный интерес для исследователей, выполняющих научные исследования в области аналитической химии, химии пищевых продуктов, растительного сырья и фармации.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в контрольно-аналитических лабораториях промышленных предприятий, лабораториях Роспотребнадзора и др. Результаты исследований представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений и найдут отражение в теоретических курсах и лабораторных практикумах при обучении бакалавров и магистрантов, а также специалистов, повышающих квалификацию в области аналитического контроля.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Наиболее интересные результаты работы связаны с использованием в ПД-сенсорах гибридных мембран, содержащих наночастицы гидратированных оксидов циркония и кремния, в том числе с модифицированной поверхностью. Возможности варьирования чувствительности ПД-сенсоров на основе таких мембран связаны, в том числе, с изменением кислотно-основных свойств используемых допантов. В связи с этим, автору стоило больше внимания уделить обоснованию выбора данных оксидов и модифицирующих групп. Этот вопрос важен для дальнейшего развития предложенного подхода к оптимизации составов сенсоров для определения органических и неорганических ионов в сложных растворах.

2. В работе приводится пример использования ПД-сенсоров для определения новокаина в стоках медучреждений и отмечается: «Очевидно, что сброс местных анестетиков в канализационную сеть общего назначения даже при невысоком потоке пациентов нарушает нормы, закрепленные законодательством РФ, об использовании и утилизации веществ, обладающих токсичным действием.» (цитата, С. 169). Однако это не является столь очевидным, и проведение простых расчетов позволило бы автору сделать свой вывод более убедительным.

Возникает и еще вопрос: какие компоненты сточных вод могут мешать определению новокаина, лидокаина и какова природа этого влияния?

3. В диссертации предложен аппаратно-программный комплекс для оценки качества пива. На каких типах пива, каких наименований проводилась апробация предложенной разработки? Какие базы данных существуют на сегодня? Как они нарабатывались?

4. Проводилась ли апробация разработанного подхода по распознаванию образа восстановленного молока с долей сухого от 0,4 до 8,46% с образцами сухого молока разных производителей? Насколько чувствительны разработанные образы к изменению состава (основного и минорного) добавляемого сухого молока?

5. В диссертации отмечается, что разработанные ПД-сенсоры даже при работе в реальных объектах характеризуются высокой стабильностью откликов во времени. Желательно было бы уточнить какое число измерений можно выполнить с использованием одного и того же ПД-сенсора, какой срок их службы?

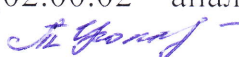
6. Отмечая хорошее качество оформления диссертационной работы, все же хотелось отметить некоторые недочеты в оформлении списка литературы: при оформлении некоторых ссылок автор приводит сокращенное название журнала, а в других полное (например, Журн. аналит. химия. и Журнал аналитической химии); не совсем ясно почему автор отдает предпочтение зарубежным изданиям российских журналов (например, ссылки 48, 85 – Журнал прикладной химии; 24 – Успехи химии; 4 – Журнал общей химии; 25 – Журнал аналитической химии).

Заключение

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей положительной оценке исследования. Диссертационная работа 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» производит благоприятное впечатление, является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, содержит большой экспериментальный материал и проработки научной новизны и практической значимости. На основании выполненных автором исследований, решены задачи по развитию теоретических и экспериментальных основ функционирования перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоров), на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран, предназначенных для одновременного определения органических и неорганических катионов и анионов в полиионных средах.

Диссертация Паршиной Анны Валерьевны по актуальности решаемых проблем, новизне, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения, научной и практической значимости 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 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней») как научная квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований решена крупная научная проблема в области развития мультисенсорного подхода для анализа многокомпонентных растворов и

создания перекрестно чувствительных сенсоров. Автор работы, Паршина Анна Валерьевна, достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент,
профессор кафедры аналитической химии,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кубанский государственный университет»,
доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия),
доцент  Татьяна Григорьевна Цюпко

Почтовый адрес: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Тел. (861)219-95-71
E-mail: tsypko@inbox.ru

03.10.2016 г.

