

УТВЕРЖДАЮ
ПРОРЕКТОР ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ
Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»



С.В.АПЛОНОВ

07 октября 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Диссертация А.В.Паршиной посвящена химическим сенсорам. Эти аналитические устройства характеризуются целым рядом преимуществ в сравнении со многими аналитическими приборами, применяемыми в аналитической химии для качественного и количественного анализа различных природных и искусственных объектов. Химические сенсоры позволяют вести анализ в различных средах – газообразных, жидких, твердых как в лабораторных условиях, так и в условиях проведения технологических процессов или исследования окружающей среды. Химические сенсоры отличает небольшая стоимость, простота в обращении, портативность, возможность создания селективных с малым временем отклика устройств. За почти столетний период со дня создания первых сенсоров (1906-1909 г.г.) было разработано большое число различных видов сенсоров и они нашли свое применение в медицине, при контроле в промышленности технологических процессов, в сельском хозяйстве, при экологическом контроле окружающей среды и т.д. Однако, до сих пор существует целый ряд проблем как теоретических, так и практических связанных с более широким применением сенсоров для решения целого ряда практических задач. Для этого необходимо создание новых сенсоров с новыми полезными свойствами, требуется создание и исследование сенсоров, работающих на новых принципах, открывающих для исследователей новые возможности для их применения. Число работ в области создания и исследования химических сенсоров растет из года в

год, что связано с возникающими задачами практики и необходимостью новых теоретических подходов для описания механизма функционирования различных типов сенсоров. Вот почему рецензируемая диссертация, в которой рассматривается относительно новый тип сенсоров – так называемые ПД-сенсоры, которые детально исследуются как с теоретической, так и практической точки зрения, является актуальным исследованием.

Диссертантка провела большое и полезное исследование, которое изложено на 276 страницах диссертации, состоящей из 6 глав, списка литературы (328 источников), 52 рисунков и 46 таблиц. Эта большая по объему работа содержит несколько проблем, которые были рассмотрены при выполнении данной диссертации. Эти проблемы отражены в названии диссертации и представляют собой элемент новизны в области сенсорных исследований: потенциметрическое определение органических ионов с помощью перекрестно чувствительных сенсоров на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран. Подчеркнутые проблемы являются предметом исследования в данной диссертации. При проведении исследований в указанных направлениях А.В.Паршина проявила себя как высококвалифицированный химик, владеющий современными методами исследования. Для решения поставленных задач использованы потенциметрия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, кондуктометрия, сорбционные методы, математические методы анализа многомерных данных, а в качестве стандартных методов определения аналитов – титриметрия и фотометрия. Характеризация гибридных мембран выполнена с помощью просвечивающей электронной микроскопии, потенциметрии и термогравиметрии. Анализ представленных в диссертации списка литературы показывает, что автор диссертации в совершенстве владеет вопросом состояния развития исследований в данной области, что позволило автору выбрать наиболее важные малоизученные и актуальные направления исследования сенсоров. К ним относятся увеличение чувствительности и точности определения компонентов с помощью перекрестно чувствительных сенсоров, изучение механизма их функционирования, использование потенциала Доннана в качестве аналитического сигнала, использование гибридных мембран, полученных допированием наноматериалами перспективных перфторированных сульфокатионнообменных мембран, изучение биолого-активных веществ (аминокислот, витаминов, лекарственных веществ), применение перекрестно чувствительных сенсоров в мультисенсорных системах типа «электронный язык», влияние рН на форму существования аналитов в растворах, влияние присутствия ионов гидроксония и гидроксила на характеристики сенсоров и др.

Для решения поставленных задач объектами исследования были выбраны аминокислоты, витамины, лекарственные вещества, а также пищевые продукты – кофе и молоко. В табл.2.1 указано около пятнадцати органических электролитов, которые были предметом исследования. Автор подробно описывает значение различных аминокислот и витаминов для организма человека и подчеркивает актуальность их определения с помощью ПД-сенсоров. В качестве мембран ПД-сенсоров исследуются Nafion и МК-4СК и на их основе полученные гибридные мембраны, допированные методом отливки и синтезом в порах мембран. Были созданы ПД-сенсоры и мультисенсорные ячейки с их применением. Методы хемометрики использовались для расчетов с применением откликов перекрестно чувствительных ПД-сенсоров. Получено много принципиально новых решений и результатов по применению ПД-сенсоров с мембранами, допированными неорганическими допантами. Исследовано влияние типа мембраны и способа их получения на чувствительность ПД-сенсора. Были установлены общие закономерности влияния присутствия наночастиц оксида кремния и оксида циркония на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к NovH^+ , LidH^+ и H_3O^+ . Способ получения (отливка или *in situ*) существенно влияет на чувствительность ПД-сенсоров. Этот экспериментальный факт был использован для увеличения точности одновременного определения NovH^+ и LidH^+ в растворах. Автор последовательно изучает влияние различных факторов на функционирование ПД-сенсоров, таких как протонодонорные и протоноакцепторные свойства допанта, гидрофобизации поверхности допанта, рН раствора, состав мембраны. Методом «введено – найдено» выбраны мембраны с оптимальными свойствами (см.табл.5.1, 5.5, 5.6, 5.9 и др.).

Относительная погрешность определения некоторых ионов при совместном присутствии составляла 2-11 %. Было проведено определение витаминов и лекарственных веществ в фармацевтических формах, а также совместное определение анионов и катионов в растворах аминокислот при различных рН.

Многие результаты получены впервые. Было впервые выполнено одновременное определение катионов и анионов в водных растворах с помощью сенсоров на основе катионообменных гибридных мембран. Разработанные сенсоры применялись к оценке качества пищевых продуктов (пиво, восстановленное молоко).

На основании проведенного исследования в диссертации была показана возможность применения потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-Сенсоры), при этом исследовались перекрестно чувствительные мембраны для определения органических и неорганических ионов и

было достигнуто повышение чувствительности в 4-10 раз и снижение пределов обнаружения органических ионов.

Диссертационная работа отличается тщательностью выполнения эксперимента и высоким уровнем научного обсуждения результатов, что практически исключает какие-либо критические замечания. Можно отметить лишь незначительные неточности в литературных сносках (сноска 2, стр.209, содержится ошибка в указании редакторов коллективной монографии (эта ошибка исправлена в автореферате), сноска 229, стр.234, где неправильно записана фамилия известного американского ученого Ричарда П.Бака). К замечаниям можно отнести практически полное отсутствие публикаций в иностранных журналах (кроме *Petroleum Chemistry*, отечественного издания «Нефтехимия»), что исключает возможность мировой научной общественности познакомиться с данным богатым научным исследованием.

Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации.

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 аналитической химии. Автор работы, Паршина Анна Валерьевна, достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры радиохимии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (протокол № 9 от «28» сентября 2016 года).

Отзыв составил:

доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия), профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, кафедра радиохимии, профессор Власов Юрий Георгиевич

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9-11,

Телефон: +7 (812) 328-95-95

E-mail: y.vlasov@spbu.ru

05 октября 2016 г.

Подпись руки проф. Власова Ю.Г.

заверяю

Мачавицкая С.В.
05.10.2016



Молодт С.В. Елорозова