

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Титовой Татьяны Сергеевны
на тему «Потенциометрические сенсоры на основе перфтормембран
для определения катионов и анионов нейтральных аминокислот»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертационная работа Титовой Татьяны Сергеевны посвящена созданию мультисенсорных систем для определения ряда протеиногенных аминокислот в многокомпонентных средах с использованием потенциометрических сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК и Nafion, в том числе модифицированных наночастицами оксидов циркония и кремния. Актуальность и целесообразность постановки темы данной диссертации обусловлены главным образом насущной потребностью контролировать содержание аминокислот в пищевых продуктах, напитках и фармацевтических препаратах. Разработка мультисенсорных систем на основе массива мембранных электродов с перекрестной чувствительностью, генерирующих сигналы, позволяющие идентифицировать ионный состав анализируемой смеси посредством алгоритмов распознавания образов и многомерной градуировки, представляется одной из эффективных решений данной проблемы. В настоящее время такие системы вызывают повышенный научный и практический интерес. По сравнению с традиционными подходами, основанными на предварительном разделении и дериватизации аминокислот, такие системы позволяют существенно упростить процедуру анализа, обеспечить экономичность и экологическую безопасность его выполнения.

Диссертация Титовой Т.С. представляет собой рукопись (181 стр. печатного текста), состоящую из введения, 3 глав, заключения и выводов. Работа содержит обширный библиографический список (251 наименований), 23 рисунка, 49 таблиц и несколько приложений.

Первая глава посвящена критическому рассмотрению основных достижений в области разработки и применения мультисенсорных систем для анализа многокомпонентных растворов, а также обсуждению возможностей создания химических сенсоров на основе перфторированных сульфокатионитов, диоксидов циркония и кремния.

Во второй главе приведены объекты и методики исследования; используемые в работе реактивы и аппаратура; подробно описаны способы получения и обработки (модификации) мембранных материалов, методы оценки аналитических характеристик изготовленных сенсоров и программное обеспечение для реализации потенциометрических измерений в мультисенсорных системах.

Третья глава посвящена обсуждению результатов экспериментального изучения потенциометрического отклика и других важнейших характеристик изготовленных мембранных сенсоров в водных растворах, содержащих различные ионные формы ряда нейтральных аминокислот. Проведено сопоставление этих характеристик в зависимости от физико-химических свойств аминокислот, рН водной среды, условий предварительной обработки и типа модифицирования используемых полимерных мембран. Сформулированы рекомендации по направленному выбору наиболее эффективных мембранных материалов в составе мультисенсорных систем для определения содержания аминокислот в широком диапазоне рН. Показаны возможности совместного определения анионов и цвиттерионов аминокислот и катионов калия в щелочных водных растворах.

В заключительном разделе диссертации сформулированы основные результаты исследования и полученные из них выводы.

Работа Титовой Т.С., несомненно, обладает научной новизной и практической значимостью. Её существенным достижением представляется привнесение результатов систематического изучения сенсорных свойств протонпроводящих полимеров МФ-4СК и Nafion и гибридных материалов на их основе в разработку мультисенсорных систем для прямого потенциометрического анализа смесей аминокислот и ионов калия. При этом обращает на себя внимание, как большой объем проделанной работы, так и разнообразие составов исследуемых материалов. Сравнительное изучение 26 полученных мембран в качестве ион-чувствительных элементов позволило не только вникнуть в суть взаимодействий при формировании аналитического сигнала, но и развить представления о влиянии природы мембраны и способов ее термообработки на потенциометрическую активность и чувствительность определения аналитов. Полученные результаты составили хорошую экспериментально-теоретическую базу для дальнейших разработок по количественному определению изученных аминокислот в широком диапазоне кислотности водной среды.

При этом использование оригинальной конструкции потенциметрической ячейки с перфторированными сульфосодержащими мембранами позволило предложить относительно простой и эффективный подход к мультикомпонентному потенциметрическому анализу растворов, содержащих разные ионные формы аминокислот.

Переходя к анализу недостатков диссертации Титовой Т.С. можно сформулировать несколько замечаний.

1. В целом, представленный обзор литературы (гл.1) оставляет благоприятное впечатление и свидетельствует о том, что соискатель хорошо ориентируется в теме исследования. Однако не хватает табличных данных о конкретных аналитических характеристиках сенсоров, упомянутых в обзоре, чтобы сопоставить их с характеристиками изготовленных сенсоров.

2. Строго говоря, аналитическим сигналом в изученных системах является величина э.д.с. цепи, в которой полупроницаемая мембрана, по сути, играет роль электролитического мостика между двумя водными фазами. Представления о доннановском равновесии и доннановском потенциале обычно применяют для объяснения свойств ионитов или механизма отклика сенсоров мембранного типа. В случае практической ионометрии интерес представляет определение мембранного потенциала, включающего не только граничные потенциалы Доннана, но и внутримембранный потенциал. Не случайно сама соискатель большое внимание в работе уделила заметному влиянию этой важной диффузионной составляющей мембранного потенциала (трансмембранной проводимости) на чувствительность потенциметрического отклика.

3. Обращает на себя внимание и тот факт, что при обсуждении чувствительности сенсоров в отношении различных аминокислот соискатель не учитывала наличие дополнительных функциональных групп в молекулах глутамина, треонина и метионина.

4. Обращают на себя внимание существенные различия дрейфа потенциала и дисперсии аналитического сигнала для различных аминокислот (см. табл. 3.2, 3.3). Чем это можно объяснить?

5. Поведенная в работе метрологическая обработка результатов определений позволяет адекватно оценить достоинства новых сенсоров. Однако в ряде таблиц результаты статистической обработки представлены не вполне корректно: если по-

грешность имеет место в первом знаке после запятой, то второй знак уже становится незначимым.

Указанные недостатки не затрагивают существа и достоинств диссертации Титовой Т.С. Подробное ознакомление с ее содержанием позволяет заключить, что все положения научной новизны, основные результаты эксперимента, обобщения и выводы достоверны, обоснованы и согласованы. Автореферат диссертации полностью отвечает содержанию диссертации.

Результаты работы прошли достаточную апробацию: изложены в 8 статьях в ведущих журналах из перечня ВАК, представлены 2 патентами РФ на изобретение и доложены на нескольких международных и всероссийских конференциях.

Таким образом, диссертация Титовой Татьяны Сергеевны является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных исследований успешно решена важная научная задача в области аналитической химии – развиты фундаментальные основы создания потенциометрических сенсорных систем на основе протонпроводящих полимерных мембран. По актуальности, содержанию, новизне, практической значимости и публикациям диссертация соответствует критериям п. 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 21.04.2016 № 335) и отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия по формуле и областям исследования (П.2 Методы химического анализа; П.4 Методическое обеспечение химического анализа). Автор диссертации – Титова Татьяна Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент
 доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия), профессор.
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
 Российской академии наук, лаборатория аналитической химии и
 методов разделения,
 главный научный сотрудник
 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.
 Тел.: 8(495)952-14-29. e-mail: shpigun@igic.ras.ru
 26.10.2018 г.

Шпигун Лилия Константиновна

Подпись руки тов. _____

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

