

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Титовой Татьяны Сергеевны «Потенциометрические сенсоры на основе перфтормембран для определения катионов и анионов нейтральных аминокислот», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы исследования. Определение ионов органических веществ, в частности аминокислот, является одной из актуальных проблем аналитической химии. Выбор метода и принципа детектирования зависит от типа исследуемых сред и задач анализа, определяющих требования к точности, диапазонам концентраций, времени и условиям проведения анализа. В случаях, когда требуется выполнять анализ быстро, без пробоподготовки, в том числе во внелабораторных условиях и непрерывных технологических процессах, востребованными являются химические сенсоры, в частности потенциометрические.

Поскольку среды, содержащие аминокислоты, имеют сложный состав, использование для их анализа наборов перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (аналитический сигнал – потенциал Доннана) в сочетании с математическими методами анализа многомерных данных представляется обоснованным. Перспективы развития мультисенсорного подхода связаны, в том числе, с созданием и систематическим исследованием новых сенсорных материалов. Выбранные для этих целей перфторированные сульфокатионообменные мембраны (Nafion и МФ-4СК) имеют гидрофобную матрицу и гидрофильные поры (≈ 5 нм) и каналы (≈ 1 нм), в которые могут быть включены наночастицы различных неорганических и органических допантов. Это обеспечивает широкие возможности для варьирования характеристик сенсоров на их основе. Следует отметить, что в литературе описано использование подобных материалов в вольтамперометрических и твердоконтактных потенциометрических сенсорах, тогда как использование их в потенциометрических сенсорах с внутренним раствором сравнения является отличительной чертой исследований, выполняемых на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета.

Особое внимание в работе уделено проблеме влияния рН среды на точность определения аминокислот различными методами.

Представленное исследование выполнено при финансовой поддержки Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Российского научного фонда, двух грантов РФФИ и Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере молодежной (программа «У.М.Н.И.К.»).

Вышесказанное определяет **актуальность** темы диссертационной работы Титовой Т.С., посвященной разработке перекрёстно чувствительных ПД-сенсоров для определения аминокислот (глицина, аланина, лейцина, валина, фенилаланина, метионина, треонина и глутамина) путём использования перфтормембран, содержащих поверхностно модифицированные оксиды циркония и кремния и термообработанных при различной относительной влажности.

Анализ содержания диссертации. Диссертация изложена на 181 странице и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (251 источник), 4 приложений, содержит 23 рисунка, 49 таблиц.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, выносимые на защиту положения, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования. Кратко охарактеризована методология исследования, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации, ее структура.

В первой главе (**Обзор литературы данных**) описаны методы определения аминокислот в различных средах, основное внимание уделено применению химических сенсоров. Изложены принципы мультисенсорного анализа многокомпонентных растворов. Описаны свойства перфторированных сульфокатионообменных мембран и оксидов циркония и кремния, определяющие их преимущества для использования в сенсорах на органические ионы. Описан подход, позволяющий существенно снизить влияние процессов диффузии и миграции на отклик потенциометрического сенсора. Обоснована возможность использования в ПД-сенсорах мембран, градиентно модифицированных по длине.

Во второй главе (**Объекты и методы исследования**) дана исчерпывающая информация о физико-химических характеристиках аналитов (глицина, аланина, лейцина, валина, фенилаланина, метионина, треонина и глутамина). Охарактеризованы составы материалов на основе перфторсульфополимеров и гидратированных оксидов,

содержащих на поверхности сульфо-, азот-содержащие и углеводородные гидрофобные группы. Описаны способы получения, модификации и обработки мембран, методики потенциометрических, спектрофотометрических, термогравиметрических исследований и алгоритмы математической и статистической обработки полученных данных.

В третьей главе (*Обсуждение результатов*) обсуждаются априорные данные, на основании которых выбраны те или иные типы способы изменения свойств перфтормембран для определения конкретных аминокислот, с учетом знака заряда их ионов, размера и гидрофильности (гидрофобности) боковой цепи. Описаны экспериментально полученные зависимости перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к ионам аминокислот и неорганическим ионам от транспортных свойств мембран. Представлены оценки аналитических характеристик ПД-сенсоров: чувствительность, пределы обнаружения, дрейф отклика, дисперсия отклика, время установления отклика, относительная погрешность и относительное стандартное отклонение при детектировании аналитов. Представлены результаты потенциометрического определения аминокислот в диапазоне рН от 1.6 до 11 в растворах, аналогичных по составу технологическим растворам в процессе синтеза аминокислот и их очистки электрохимическими методами. Выполнено сравнение характеристик определения аминокислот с использованием разработанных сенсорных систем и спектрофотометрии.

Третья глава разделена на три части.

В первой части рассматривается влияние концентрации, кислотно-основных и гидрофобных свойств поверхности диоксидов кремния и циркония, присутствующих в порах перфтормембран (МФ-4СК и Nafion), на перекрёстную чувствительность, стабильность отклика ПД-сенсоров и пределы обнаружения аминокислот в кислых растворах. Кроме того, с целью снижения мешающего влияния ионов гидроксония на отклик ПД-сенсоров в растворах гидрофобных аминокислот, рассмотрены мембраны, термообработанные в сухом состоянии. Обсуждаются найденные зависимости чувствительности ПД-сенсоров к катионам, цвиттер-ионам аминокислот и ионам гидроксония от ионной проводимости мембран. Автором сформулированы рекомендации по выбору мембран для определения катионов и цвиттер-ионов аминокислот при $\text{pH} < 7$, которые основываются как на свойствах аналита, так и на транспортных характеристиках самих мембран.

Во второй части третьей главы описан нетривиальный результат – составы и условия обработки катионообменных мембран подобраны таким образом, что достигается достаточно высокая чувствительность ПД-сенсоров одновременно к анионам, цвиттер-ионам аминокислот и катионам калия в щелочных растворах. Показано, что изменение чувствительности ПД-сенсоров к анионам и цвиттер-ионам аминокислот при $pH > 7$ в результате модификации и обработки мембран коррелирует с изменением их диффузионной проницаемости. Соискателем даны рекомендации по выбору мембран для определения анионов, цвиттер-ионов аминокислот и катионов калия при $pH > 7$ с учетом кислотно-основных свойств допанта и диффузионной проницаемости мембран.

В третьей части третьей главы представлены результаты потенциометрического и спектрофотометрического определения аминокислот. Снижение относительной погрешности и относительного стандартного отклонения определения катионов и цвиттер-ионов аминокислот при $pH < 7$ по сравнению с таковыми для ПД-сенсоров на основе исходных образцов составило от 1.3 до 11 раз. Достигнута соизмеримая точность детектирования анионов аминокислот и катионов калия с помощью выбранных пар ПД-сенсоров несмотря на варьирование pH в щелочной области на 2-3 единицы. Преимуществами разработанных сенсорных перед стандартными методами, в частности спектрофотометрическим, являются, прежде всего, относительная простота и малое время анализа, широкий рабочий диапазон концентраций и отсутствие необходимости фиксирования pH .

В последнем разделе *«Заключение и основные выводы»* обобщены установленные взаимосвязи между составом, транспортными свойствами модифицированных и термообработанных мембран и характеристиками ПД-сенсоров в зависимости от знака заряда, размера и гидрофобности объектов анализа. Представлены основные аналитические характеристики разработанных сенсорных систем для определения аминокислот при различных pH . Дана оценка перспектив дальнейшей разработки темы и внедрения результатов проекта.

Научную новизну работы составляют способы увеличения точности и чувствительности определения, а также снижения пределов обнаружения различных ионных форм аминокислот путём варьирования кислотно-основных и гидрофобных свойств поверхности оксидов, вводимых в мембраны сенсоров.

Впервые показано, что термическая обработка перфторированных мембран при различной относительной влажности, а также их деформация могут быть использованы для варьирования их сенсорных свойств.

Использование транспортных характеристик мембран в качестве критериев для выбора составов ПД-сенсоров при определении конкретных аминокислот, в зависимости от их знака заряда, размера и гидрофобности, предложено автором впервые.

Показано, что использование массива перекрёстно чувствительных ПД-сенсоров на основе мембран, подвергшихся модификации и термообработке, позволяет с высокой точностью определять катионы, анионы и цвиттер-ионы аминокислот в широком диапазоне рН.

Практическую значимость имеют разработанные перекрёстно чувствительные ПД-сенсоры для безреагентного экспресс-определения аминокислот (глицина, аланина, лейцина, валина, фенилаланина, метионина, треонина и глутамина) в различных ионных формах в водных растворах с переменным рН в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М. Такие системы необходимы, в первую очередь, для контроля составов технологических растворов в процессе синтеза аминокислот и их очистки электрохимическими методами. Несомненно, рекомендации по выбору составов и условий обработки мембран ПД-сенсоров в зависимости от ионной формы, размера и гидрофильности аминокислот будут полезными для расширения круга аналитов. По результатам работ получено 2 патента РФ, на один из которых заключен договор о предоставлении прав использования изобретения (государственная регистрация предоставления права использования изобретения по договору № РД0241506 от 16.01.2018).

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается большим экспериментальным материалом, полученным с применением комплекса инструментальных (потенциометрия, спектрофотометрия, термогравиметрия, просвечивающая электронная микроскопия) и математических методов анализа. 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 и не противоречат имеющимся в литературе данным.

Автореферат соответствует содержанию диссертации и отражает основные результаты исследований. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК.

По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях, 2 патента РФ. Результаты работы апробированы в докладах на научных конференциях.

По диссертации имеется ряд непринципиальных замечаний, не влияющих на общую положительную оценку:

1. В каких условиях проводилась термическая обработка сухих мембран и приводит ли это к деструкции их полимерных составляющих? При повторении на других образцах получают воспроизводимые результаты или нет?

2. Почему в качестве арбитражного метода выбрана спектрофотометрия при определении ионометрией катионов, анионов и цвиттер-ионов нейтральных аминокислот? Есть современные физико-химические методы, характеризующиеся предельно-низкими определяемыми концентрациями.

3. Значения пределов обнаружения аналитов в таблицах приведены без доверительных интервалов. Проводилась ли статистическая обработка экспериментальных данных?

4. Разработанные методики апробировались на реальных объектах?

С работой следует ознакомить Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Кубанский государственный университет, Воронежский государственный университет инженерных технологий, а также другие научные и учебные организации, работающие в области потенциометрических методов анализа.

Диссертация Титовой Татьяны Сергеевны «Потенциометрические сенсоры на основе перфтормембран для определения катионов и анионов нейтральных аминокислот» по актуальности, новизне, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения, научной и практической значимости соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия, удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке

присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор работы, Титова Татьяна Сергеевна, достойна 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 образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
кафедра неорганической химии и химической технологии факультета экологии и химической технологии, заведующий



Нифталиев Сабухи Илич-оглы

394036 г. Воронеж, проспект Революции, д. 19
тел.: +7(473)255-38-87
e-mail: niftaliyev@gmail.com
06.11.2018 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»
Подпись т. *Нифталиева С.И.*
06.11.2018 ЗАВЕРЯЮ
Начальник управления кадров *А.В. Рыжова*

