

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Као Ньят Линь

«Определение карбоновых кислот в производственных растворах модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Као Ньят Линь посвящена разработке способа определения карбоновых кислот в технологических жидкостях модифицированными с помощью молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) пьезоэлектрическими сенсорами.

Несмотря на наличие достаточно большого числа методов определения карбоновых кислот в различных средах, задача разработки простых и малозатратных экспресс-способов контроля содержания карбоновых кислот в технологических растворах остается актуальной. В диссертационной работе для решения этой задачи предложено использование пьезоэлектрических сенсоров, для повышения селективности которых поверхность электродов была модифицирована МИП.

Объектами исследования выбраны пять одноосновных карбоновых кислот: уксусная, пропионовая, масляная, пальмитиновая и олеиновая кислоты.

Цель и задачи диссертационной работы Као Ньят Линь ясны, актуальны и практически востребованы, поскольку связаны с решением важной задачи – разработке эффективного способа определения карбоновых кислот в производственных растворах в процессе получения ректифицированного этанола.

Анализ содержания диссертации

Диссертационная работа изложена на 128 страницах и состоит из

введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 184 источников, приложения. Работа включает 25 таблиц, 32 рисунка. Работа написана четким и ясным языком, чётко и логично структурирована.

В первой главе (обзор литературы) описаны основные способы получения и области применения молекулярно-импринтированных полимеров. При этом отмечено, что особый интерес для целей диссертационной работы представляют обладающие рядом необходимых специфических свойств МИП на основе полиамидокислоты (ПАК). Рассмотрены перспективы применения пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных МИП для анализа карбоновых кислот в газовых и жидких средах.

Отдельно рассмотрены физико-химические методы исследования свойств МИП. Показаны примеры и возможности применения квантово-химического моделирования на предварительном этапе синтеза МИП методом нековалентного импринтинга для выбора функционального мономера, растворителя, молярного соотношения мономер-темплат.

Во второй главе (объекты и методы анализа) описаны свойства объектов исследования, использованное оборудование, методики эксперимента и алгоритмы расчёта структур. Приведены методика синтеза молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками карбоновых кислот на основе полиимида, схема и описание установки для определения веществ в жидкостях пьезоэлектрическим сенсором. В работе использован комплекс инструментальных методов анализа (ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, прямая кондуктометрия, пьезосенсорное определение) и математических методов обработки результатов. Квантовохимический расчет проводили гибридным методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G(d,p) с коррекцией ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE).

В третьей главе обсуждаются результаты квантово-химического моделирования карбоновых кислот и предполимеризационных комплексов

(полиамидокислота, ПАК – темплат). Установлено, что молекула темплата и элементарные звенья ПАК взаимодействуют друг с другом за счет образования Н-связей, что подтверждено также методом ИК-спектроскопии. Показано, что оптимальное молярное соотношение ПАК и темплата в предполимеризационных комплексах составляет 3:1 для уксусной, пропионовой, масляной кислот и 4:1 для пальмитиновой и олеиновой кислот. Проведена теоретическая оценка селективности МИП к родственным кислотам и показано, что структура радикала кислоты играет решающую роль в образовании МИП.

Изучение сорбции карбоновых кислот на полимере сравнения (полиимиде) и МИП согласуется с теоретическими результатами. Показано, что МИПы с отпечатками карбоновых кислот на основе полиимида обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к молекулам кислот, чем их полимеры сравнения, лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатками масляной кислоты.

Четвертая глава содержит результаты апробации полученных пьезоэлектрических сенсоров на примерах определения карбоновых кислот в модельных и производственных растворах.

Установлено, что сенсоры, модифицированные МИП обладают высокой селективностью к той кислоте, которая была темплатом. Также показано, что разность результатов определения кислот в составе продуктов переработки этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%

Новизна результатов

На основе квантовохимических расчетов определены оптимальные соотношения реагентов в предполимеризационных комплексах для получения молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимидов ПМ. Впервые рассчитаны значения теоретического импринтинг-фактора и проведена оценка селективности МИП с отпечатками уксусной,

пропионовой, масляной, пальмитиновой и олеиновой кислот и их полимеров сравнения неэмпирическим методом.

Методом ИК-спектроскопии проведен структурно-групповой анализ полученных полимеров.

Методом прямой кондуктометрии выполнена оценка способности молекулярно-импринтированных полимеров сорбировать карбоновые кислоты из жидкостей.

Разработан способ определения одноосновных карбоновых кислот пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров в жидких средах, характеризующийся низким пределом обнаружения до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Практическая значимость исследований

Практическая значимость результатов состоит в улучшении свойств пьезоэлектрических МИП-сенсоров на карбоновые кислоты при использовании квантовохимического моделирования на этапе выбора условий синтеза.

Полученные модифицированные сенсоры апробированы для анализа производственных растворов: бражного дистиллята, эпората, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн в брагоректификационной установке. Полученные результаты сопоставимы с лучшими известными способами определения.

Апробация работы и публикации

Результаты исследований Као Ньят Линь опубликованы в 9 работах, в числе которых 4 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 5 тезисах докладов Всероссийских и Международных конференций.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов и выводов подтверждается их соответствием

литературным данным, высокой сходимостью с результатами альтернативных методов анализа, внутренней непротиворечивостью результатов эксперимента с известными теоретическими положениями, и использованием совокупности современных физико-химических методов исследования, компьютерных технологий и лицензионного программного обеспечения GAUSSIAN 09. Выбранные методы позволили получить надежные экспериментальные данные. Достоверность основных результатов работы сомнений не вызывает.

В целом диссертация выполнена на высоком современном научном уровне. Все научные положения, выводы и рекомендации обоснованы и подтверждены экспериментальными исследованиями.

Автореферат и публикации автора полностью отражают содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия (п.п.1,2,3,5,6,10,13,18).

Диссертационная работа Као Ньят Линь не лишена отдельных недостатков и связанных с ними вопросов

1. Основными, указанными автором, методами, конкуренцию и замену которых должен обеспечить разработанный сенсор, являются методы хроматографии. Автор достаточно подробно изложил недостатки, присущие данной группе методов. Однако данные методы обладают рядом неоспоримых преимуществ, которые вызвали и вызывают всё более широкое их внедрение в практику анализа именно технологических жидкостей. Хотелось бы, что бы автор более подробно описал преимущества разработанного сенсора по сравнению с конкретными видами хроматографии.
2. Выбор автором для синтеза МИП уксусной, пропионовой и масляной кислот объясняется их присутствием в технологических жидкостях производства этилового спирта, причина выбора для исследований пальмитиновой и олеиновой кислот в качестве объектов исследования

сформулирована нечётко.

3. Кинетические кривые сорбции карбоновых кислот на полученных МИП, приведенные на рисунке 3.11 показывают время наступления равновесия в интервале от 40 до 80 минут. Может ли эта величина оказать влияние на экспрессность определений на МИП модифицированном пьезоэлектрическом сенсоре?

4. Морфология и толщина плёнок МИП в значительной степени определяют их свойства, в некоторых случаях 3D и 2D МИП на основе одного и того же матричного полимера характеризуются существенно отличающимися сорбционными характеристиками. Было бы крайне интересно и важно с точки зрения теории и практики синтеза МИП провести обсуждение возможной связи установленных автором закономерностей в ряду кислот-темплатов со свойствами (толщиной, пористостью, структурой пор и т.д) полученных плёнок. Автор ссылается на свою работу (176 ссылка списка литературы) которая посвящена изучению морфологии плёнок на основе полиимида, что указывает на его внимание к этой проблематике.

5. На стр.86 автор указывает, что при увеличении производственных мощностей брагоректификационных установок не представляется возможным полностью удалить примеси карбоновых кислот из конечного этилового спирта. Не совсем понятна связь с масштабированием изученного во всех подробностях технологического процесса с ухудшением качества конечного продукта этого процесса.

6. Хотелось бы отметить ряд несоответствий и неточностей в тексте диссертации. Введённый в обзоре литературы термин полимеры с молекулярными отпечатками и соответствующая аббревиатура ПМО больше в работе не используется. Не понятно использование автором в тексте диссертации англоязычных названий кислот, в частности в названиях полученных МИП, логичнее было бы ввести аббревиатуру на русском языке. Пункт диссертации 2.6.1., посвящённый описанию теории функционала

Пункт диссертации 2.6.1., посвящённый описанию теории функционала плотности логичнее было бы рассмотреть в обзоре литературы.

В целом эти замечания не влияют на ценность представленной работы, общая оценка положительная. Все изложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), представляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор - Као Ньят Линь заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Профессор кафедры общей и неорганической химии
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского», доктор химических наук
(специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

Бурмистрова Наталия Анатольевна

Бурмистрова Н.А.

27.05.2019

Почтовый адрес:

410012, г. Саратов, у. Астраханская 83,
Институт химии, кафедра общей
и неорганической химии

Телефон:

89452516953

E-mail:

naburmistrova@mail.ru

