ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Калиничева Андрея Владимировича на тему: «Расширенная теория отклика ионоселективных оптических сенсоров на основе хромоионофоров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность работы. Оптоды - перспективный класс химических сенсоров, реагирующих на состав объекта анализа изменением своих оптических характеристик. Их отклик обусловлен изменением концентрации окрашенной формы ионофора (хромоионофора), вызванным различными процессами переноса аналита в органическую фазу и сопряженными реакциями переноса ионов водорода и противоионов. Многие особенности таких реакций, как и механизм формирования отклика, подобны теоретическим закономерностям, успешно работающим в случае потенциометрических сенсоров (ионоселективных электродов). В то же время, оптоды имеют ряд преимуществ, связанных с возможностями миниатюризации, отсутствием необходимости в проводах - токосъемниках, широкими возможностями вариации структуры ионофора, получения дополнительной информации из оптических спектров поглощения / флуоресценции, а также равновесным и обратимым сигналом. Вместе с тем, современная теория функционирования оптодов имеет ряд необязательных допущений и не учитывает важные факторы, связанные с неионообменной сорбцией и неионной ассоциацией реагентов, зарядом межфазной границы и др. В результате эмпирическое описание отклика создаваемых оптосенсоров не всегда согласуется с существующей теорией, а последняя не дает возможности предсказания свойств сенсоров, исходя из состава полимерной фазы и природы ионофора. В связи с вышесказанным, тема диссертации А.В. Калиничева, посвященная разработке расширенной теории отклика полимерных ионоселективных оптических сенсоров на основе хромоионофоров с особым упором на возможности направленного изменения их сигнала и предсказание особенностей поведения в средах сложного состава, является ***актуальной, научно и практически значимой***.

Структура диссертации. Работа А.В.Калиничева состоит из введения, обзора литературных данных, описания условий эксперимента, 6 содержательных глав с результатами собственных исследований по теме диссертации, заключения, списка использованных сокращений и списка литературы. Введение содержит краткое описание состояния исследуемой проблемы, а также тему и промежуточные задачи проведенного исследования, формулировки научной новизны и практической значимости работы,

основных положений диссертации, выносимых на защиту, сведения об апробации результатов и публикациях по теме диссертации. Следует отметить, что при формальном следовании канонам автор следует структуре основных публикаций, размещая в каждой содержательной главе свои мини-обзоры литературы и детали эксперимента. Это приближает работу к распространенным за рубежом стандартам оформления диссертаций, но имеет ряд недостатков, упомянутых ниже.

Научная новизна работы. Автором развиты новые подходы к теоретическому рассмотрению сигнала полимерных ионоселективных оптических сенсоров, направленные на обобщение существующих подходов и отказ от неоправданных ограничений теоретического описания. Наиболее важным следует считать учет ионной ассоциации, необменной сорбции водного электролита, произвольное распределение электролита в сенсорной фазе. Также большое значение имеет реализация условий pH-независимости отклика и получение оптодов, чувствительных к изменению активности только одного иона (pH-независимого отклика). Многие из представленных теоретических закономерностей были подтверждены соответствующими экспериментами и близостью расчетных и реальных концентрационных зависимостей отклика.

К числу основных достижений, имеющих ***практическую направленность***, следует отнести разработку новых стандартов цвета с улучшением метрологических характеристик регистрации pH в биологических жидкостях, предложения по проведению измерения сигнала оптодов до достижения его равновесного значения, расчет констант ассоциации анионов липофильной соли и протонированного ионофора.

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить внутреннее методологическое единство проведенного исследования и строго выдержанную последовательность представления результатов и его обсуждения: автором сначала кратко излагаются ограничения существующей теории или сложившейся практики создания / функционирования оптодов, далее формулируются основные уравнения для аналитического описания отклика оптода, после чего проводится обсуждение полученных теоретических зависимостей с особым упором на изменение характеристических параметров зависимости, типичных в реальном эксперименте (точки перегиба, крутизна средней части графика, диапазон концентраций аналита и пр.). С одной стороны, такой подход облегчает понимание внутренней логики исследования и мотивации автора при решении конкретной проблемы, с другой стороны, приводит к автономности глав, когда каждая из них может рассматриваться изолированно от другой и почти не содержит отсылок внутри диссертации. Решение уравнений, характеризующих равновесия внутри

фаз и переходы ионов между сенсорной и водной фазами, производили численными методами, детали расчетов и критерии качества аппроксимации приведены выборочно.

Автором проделан очень большой объем работы, результаты математического моделирования убедительно показывают преимущества применяемых методов оптимизации состава сенсорной фазы оптодов и условий измерения сигнала с точки зрения достижения наилучшего сигнала в отношении неорганических ионов (в работе - натрий, калий и H^+). Развитая автором теория объясняет многие явления вне рамок существующих представлений о природе процессов, управляющих сигналом оптодов - это наличие двух перегибов на кривых отклика, переход катионной в анионную функцию отклика, достижение pH-независимости сигнала оптодов и получение отклика только на катион металлов и ряд других.

Хотя диссертация справедливо представлена на соискание ученой степени по специальности «физическая химия», многие ее положения актуальны в целевой области применения оптодов - в аналитической химии. Об этом говорит и перечень журналов, в которых опубликованы результаты, включая самый авторитетный в аналитической химии Analytical Chemistry. Выявленные автором закономерности, расширяющие существующую теорию функционирования таких сенсоров, позволят повысить эффективность разработки оптодов и их применения для определения конкретных ионов в средах сложного состава. Несмотря на то, что почти все исследования проведены на примере натрий- и калий-селективных электродов, выводы имеют более общий характер и могут быть экстраполированы на любой катион металла при условии наличия соответствующего хромоионофора. Достижение отклика на один катион путем введения умеренно липофильной соли в сенсорную фазу позволяет обойти одно из ключевых ограничений использования оптодов - парный отклик на два сопряженных иона (металл - ион водорода). Важный аспект - сокращение времени определения в 2-3 раза благодаря продемонстрированной возможности извлечения отклика по временно́й зависимости сигнала (в неравновесных условиях).

Основные результаты диссертации получены лично автором, их надежность и достоверность несомненны. Об этом говорят применение современного сертифицированного измерительного оборудования, высокий уровень статистической и хемометрической обработки экспериментальных данных и построения теоретических моделей, опирающиеся на общепринятые фундаментальные научные основы естествознания.

Работа прошла прекрасную апробацию - результаты опубликованы в четырех международных журналах (всего пять статей), входящих в библиографические базы

данных Web of Science и Scopus (Q1), неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях. Большая актуальность исследования подчеркивается получением грантов РФФИ и РНФ. Все результаты, представленные в диссертации, опубликованы и нашли адекватное отражение в автореферате.

К работе имеются следующие замечания, не имеющие принципиального характера:

1. Несомненно, автор волен выбирать тот или иной формат диссертации, однако стоит отметить, что подход «диссертация = сумма относительно независимых глав (публикаций)» предъявляет ряд особых требований. Это необходимость терминологического и методологического единства всех глав, использование одинаковых обозначений и отсутствие повторов. Это не везде соблюдено в диссертации, в результате создается ощущение рыхлости текста и необязательности повторов отдельных положений.

2. Автором рассмотрены ограничения существующей теории, в каждой главе предложено решение для одного конкретного недостатка классической теории. Остается вопрос, либо такие ограничения проявляются строго по одному, либо сохраняется множественность описания их решения, что не согласуется с понятием обобщенной модели поведения оптода.

3. В работе используют представления о гомогенной сенсорной фазе, тогда как примеры несоответствия современной теории эксперименту даны для наносфер хромоионофоров. Автор соглашается, что неравномерность распределения ионофора и различие его характеристик на границе раздела микросферы и в объеме фазы могут объяснять расхождения теории и эксперимента. Можно ли использовать аналогичное допущение для тонких пленок и насколько оно повлияет на моделирование экспериментальных зависимостей?

4. С точки зрения химика-аналитика некоторые выводы достаточно тривиальны. Например, влияние состава мембраны на амплитуду сигнала: при использовании относительной шкалы снижение концентрации рецептора всегда снижает определяемые концентрации аналита. Также не везде понятна связь несомненных достижений развития теории и будущего аналитического приложения оптосенсоров (с.49 как пример: «пренебрежение ионной ассоциацией может привести к большим ошибкам в интерпретации результатов анализа, проведённых с помощью оптодов» - анализ опирается на градуировочную зависимость, какая интерпретация имеется ввиду, непонятно).

5. В работе встречаются огрехи оформления и профессиональный жаргон («формализм», «параллели», ионная сила не эквивалентна концентрации электролита (рис. 4.7)), не везде приведено описание параметров математического моделирования (табл.4.3 -

почему χ^2 - параметр, используемый для аппроксимации, и что в данном конкретном случае он отражает?), греческая буква Ф используется для обозначения двух разных функций в разных главах работы), все рисунки даны с надписями и обозначениями на осях на английском языке, многочисленны текстуальные повторы. В тексте регулярно используются возвратные формы глаголов прошедшего времени (с.28 «Капля … наносилась…» но в том же предложении: «…сигнал регистрировали…»).

Указанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертации А.В. Калиничева как научно-квалификационной работы, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития ионометрического анализа.

Диссертация Калиничева Андрея Владимировича на тему: «Расширенная теория отклика ионоселективных оптических сенсоров на основе хромоионофоров» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Калиничев Андрей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 - Физическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета
Доктор химических наук, профессор,
Заведующий кафедрой аналитической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
Казанского (Приволжского) федерального университета

Евтюгин Геннадий Артурович

13.05.2021

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГАОУ ВО «КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
1021602841391 УПРАВЛЕНИЕ ДОКУМЕНТООБОРОТА И КОНТРОЛЯ
ПОДПИСЬ
Евтюгина Г. А.
заверяю
Документовед Халиулова Н.И.
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ