ОТЗЫВ

председателя 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.

Диссертационное исследование Андрея Владимировича Калиничева посвящено разработке расширенной теории отклика оптодов – полимерных ионоселективных оптических сенсоров на основе хромоионофоров. Создание такой теории позволило бы более точно прогнозировать аналитические характеристики таких устройств и проводить их направленную модификацию под требования различных практических задач. Выбранная тематика представляется весьма важной и актуальной, поскольку разработка различных сенсорных устройств является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной химии. Это связано с широким кругом преимуществ, которые сенсоры и сенсорные системы предоставляют в распоряжение исследователей: невысокая стоимость проведения анализа, широкие возможности миниатюризации и применения в он-лайн режиме, простота использования и пробоподготовки. Научное направление, связанное с разработкой сенсоров находится на стыке сразу нескольких химических дисциплин: это и физическая химия, и аналитическая химия, и материаловедение. Это обстоятельство делает подобные исследования особенно интересными.

Работа изложена в виде восьми глав, первая из которых посвящена обзору имеющихся литературных данных и формулировке проблематики исследования. Материал изложен достаточно подробно и обстоятельно, что позволяет читателю полностью понять стоящие перед автором задачи. Во второй главе приведены детали касательно используемых материалов, оборудования и методов исследования. Оставшиеся шесть глав представляют собой изложение основных полученных автором результатов, где каждая глава посвящена отдельной проблеме, сформулированной при постановке задачи. Так, в главе 3 исследуется взаимосвязь состава полимерной фазы оптода и его аналитических характеристик, таких, как амплитуда отклика, чувствительность, и диапазон определяемых концентраций. Автор приводит результаты компьютерного моделирования, полученные на основе теории отклика ионоселективных полимерных оптодов, и подтверждающие их экспериментальные результаты для натрий- и калий-селективных сенсоров. Показано, что учет концентраций свободных ионов в сенсорной

33-06-241 от 19.05.2021

фазе позволяет расширить существующую модель отклика таких оптических сенсоров. Глава 4 рассматривает учет влияния ионной ассоциации внутри сенсорной мембраны, автором проведена оценка констант образования ионных пар и показана роль этого процесса в возможной интерпретации результатов анализа. Теоретически выведенные закономерности подтверждены экспериментально, продемонстрирована возможность регулирования диапазона определяемых концентраций путем выбора подходящего катионообменника (в случае катион-чувствительных оптодов). В главе 5 с использованием представлений о межфазном потенциале проведено теоретическое рассмотрение отклика полимерных оптодов, показано, что такая модель позволяет количественно описать ряд процессов, включая необменную сорбцию электролита, ионный обмен и распределение органического электролита. Интересным результатом данного раздела исследований является теоретически обоснованная возможность создания оптодов для определения индивидуальной ионной активности, без привязки к значению pH при определенных условиях. Глава 6 посвящена разработке новых стандартов цвета на оснвое полимерных мембран, содержащих хромоионофоры и органические электролиты умеренной липофильности. Показаны преимущества предлагаемого подхода перед традиционными стандартами цвета при цифровой обработке изображений. В главе 7 подробно изучено влияние необменной сорбции водных электролитов на отклик оптических полимерных сенсоров. Продемонстрировано влияние анионов различной липофильности на отклик катион-селективного оптода и разработан способ оценки констант необменной сорбции элекролитов на основе сдвигов медианного отклика оптода. Также в главе обсуждаются ограничения, накладываемые на аналитическое применение оптических сенсоров наличием необменной сорбции. В главе 8 приведено теоретическое обоснование и представлены экспериментальные доказательства возможности существенного снижения времени анализа с помощью оптических полимерных сенсоров за счет проведения измерений в неравновесном режиме. При этом потери в точности анализа несущественны. В заключении к работе автор кратко формулирует все основные достижения исследования.

Научная новизна диссертационной работы заключается в первую очередь в новом подходе к теоретическому описанию механизма функционирования полимерных оптодов, в котором учитывается и необменная сорбция, и наличие свободных ионов в фазе мембраны, и ионная ассоциация. Автором получены математические выкладки, связывающие оптический сигнал полимерных оптодов со всеми этими параметрами. Интересным результатом является описание перехода между типами отклика оптодов: от

катион-чувствительного режима в анион-чувствительный. Несомненной научной новизной обладают и предложенные в работе новые стандарты цвета для проведения цифрового анализа, и исследование возможностей оптодов в неравновесном режиме.

Практическая значимость работы определяется следующим: предложен неравновесный протокол измерений с оптодами позволяет сократить время проведения анализа в 2-3 раза; проведено количественное описание влияния различных факторов на отклик оптода за счет разработки расширенной теории отклика таких сенсоров; теоретические наработки, выполненные автором, позволят в дальнейшем проводить оптимизацию состава полимерной сенсорной фазы для целевой регулировки аналитических характеристик оптодов.

Общее впечатление о представленном диссертационном исследовании крайне положительное. Работа написана хорошим и грамотным языком, богато иллюстрирована, обладает внутренней цельностью и не содержит никаких ненужных отступлений от предмета. Видно, что автор на высоком уровне владеет теоретическим материалом по предмету исследования и смежным областям, а также современными методами проведения физико-химических экспериментов и расчетов. Отдельно хочется отметить очень высокий уровень публикаций – работы соискателя опубликованы в ведущих международных журналах по сенсорной тематике.

Замечаний принципиального характера к работе не возникло, есть лишь ряд небольших комментариев:

1) Во введении (стр.4) автор пишет: «… на сегодняшний день данный класс высокоселективных химических сенсоров имеет существенные ограничения для использования в рутинной аналитической практике, поскольку потенциальные возможности их применения остаются неиспользованными из-за недостаточности теоретического описания их функционирования» – на мой взгляд, это несколько надуманное утверждение; отсутствие широкого рутинного применения оптодов связано, скорее, с необходимостью учета pH образца при определении активности аналита. При наличии разумных по стоимости альтернатив, не требующих таких ухищрений, выбор в их пользу со стороны практикующих аналитиков очевиден;

2) Приведенный на стр. 11 тезис о широком распространение оптодов «за счёт своих аналитических и метрологических характеристик» также вызывает сомнения. Насколько мне известно, в настоящее время широкого распространения в аналитической практике

данные устройства не получили. Вероятно, автор подразумевал здесь распространение исследований, посвященных оптодам;

3) На стр.15 автор указывает: «это является важнейшим отличием оптодов от классических аналитических методов, к примеру, от спектрофотометрии в растворе, в основе которой лежат химические реакции, а следовательно, происходит определение именно концентрации, а не активности аналита» – смысл этого утверждения мне не вполне понятен. О каких химических реакциях, на которых основана спектрофотометрия, идет речь?

4) В выводам к главе 3 (стр. 48) автор заявляет, что «полученные результаты … открывают возможности для гибкой и точной настройки сенсорных характеристик для решения как уже существующего спектра аналитических задач, так и для принципиально новых задач, недоступных ранее» – хотелось бы конкретики и примеров таких новых задач, иначе утверждение выглядит несколько натянуто;

5) В работе сохранилось некоторое количество описок и опечаток (стр. 32 – «вариация количественного состава сенсорной фазы на отклик», стр. 131 – «верифекация»).

Все эти комментарии носят исключительно косметический характер и никоим образом не снижают общего крайне положительного впечатления о работе.

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.

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор кафедры аналитической химии
Института Химии СПбГУ Кирсанов Д.О.

19.05.2021