

Відгук
офіційного опонента Лепіха Ярослава Ілліча
на дисертаційну роботу Газі Фараж Хамдан Бані Халед
«Технологія виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного елемента для
визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів»,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Відгук підготовлено за матеріалами дисертації, яка містить вступ, чотири розділи, загальні висновки, перелік використаних джерел та додатки. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 165 стор., з яких основний зміст викладено на 158 стор. друкованого тексту українською мовою, ілюстрованого 41 рисунком і 12 таблицями. Список використаних джерел містить 168 найменувань, додатки викладено на 7 сторінках.

У дисертації Газі Фараж Хамдан Бані Халед вирішена актуальна науково-технологічна проблема створення електрохемілюмінесцентних сенсорних елементів для визначення люмінесцентних поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Запропонована технологія ґрунтується на науково обґрунтованому виборі технологічних параметрів (з використанням теоретичних та експериментальних досліджень) та методі Ленгмюра-Блоджетт.

1. Актуальність теми дисертації.

У наукових і прикладних дослідженнях хімічні сенсори використовуються в багатьох областях: від моніторингу забруднення атмосфери до виявлення вибухових речовин. Для опису більшості хімічних сенсорів використовуються основні загальні для всіх сенсорів аналітичні характеристики: чутливість, селективність, стабільність, відтворюваність, лінійність, час реакції й діапазон вимірювань. Одним з найважливіших параметрів під час визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які є малорозчинними, тому присутні у водних середовищах у наноконцентраціях є межа вимірювання.

Саме тому, дисертаційна робота Газі Фараж Хамдан Бані Халед є актуальною, оскільки присвячена вирішенню проблеми визначення слідових концен.трації ПАВ з низькою межею визначення шляхом створення сенсорного електрохемілюмінесцентного елемента на основі нового технологічного процесу.

Мета, об'єкт і предмет дисертаційного дослідження відповідають сучасним тенденціям і вимогам напрямку технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. Науковим підґрунтям дисертації стали результати наукових досліджень, що отримані під час виконання низки науково-дослідних робіт на кафедрі біомедичної інженерії, які виконувались за участю Газі Фараж Хамдан Бані Халед.

2. Наукова новизна результатів дисертації. Полягає у розробленні концепції, методології та наукових основ технологія виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного елемента для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів, що дозволяє забезпечити високу чутливість детектування.

Новизна роботи характеризується сукупністю таких ознак:

1. Вперше розроблено технологічний процес виробництва ЕХЛ-сенсорного елемента для чутливого детектування люмінесцентних ПАВ, який полягає у використанні

методу Ленгмюра-Блоджетт і відрізняється від відомих технологічних процесів створення сенсорних ЕХЛ-елементів для визначення ПАВ відсутністю необхідності додаткового використання дороговартісних наноматеріалів і нестабільних біологічних матеріалів.

2. Розвинуто метод Ленгмюра-Блоджетт для створення супрамолекулярних плівок бінарних комплексів «гідрофобні люмінесцентні ПАВ - амфіфільні молекули», який відрізняється від відомих методів на основі ЛБ: (а) раціональним вибором амфіфільної матриці – за рахунок визначення енергій взаємодій бінарних комплексів; (б) визначенням та врахуванням вагомих факторів впливу на процес створення функціональних ЛБ-плівок сенсорного елемента для ЕХЛ-визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ.

3. Вперше розроблено метод визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ, який полягає в створенні сенсорного елемента, що містить наночасти молекул-аналіту, що дає можливість підвищити поверхневу концентрацію ПАВ і досягти низької межі їхнього визначення, за рахунок того, що процеси переносу електрона і генерування квантів ЕХЛ відбуваються на поверхні електрода, а не в об'ємі розчину.

4. Набула подальшого розвитку модель раціонального вибору амфіфільних молекул, здатних до утворення стабільних бінарних систем з молекулами ПАВ під час створення сенсорних елементів на основі плівок ЛБ, яка відрізняється проведенням поетапного наближення (на основі попереднього молекулярного докінга), з подальшою повною оптимізацією можливих комплексів та розрахунком енергії взаємодії між компонентами комплексів і, відповідно, порівнянням їх між собою.

3. Практична цінність одержаних результатів

Отримані в процесі виконання дисертаційної роботи результати мають значну практичну цінність, яка полягає у наступному:

1. Визначено загальну схему технології виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного елемента для твердофазного визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ на прикладі ТФА.

2. Досягнуто пікомолярну межу визначення ТФА за допомогою виготовленого за розробленою технологією ЕХЛ-сенсорного елемента, що не потребує додаткового використання біоматеріалів і наноматеріалів (таких як квантові точки і нанотрубки).

3. Розроблено методику селективного визначення люмінесцентних ПАВ, що ґрунтується на підборі співреагенту, який відповідає термодинамічним вимогам формування збуджених станів молекулами ПАВ з подальшою емісією ЕХЛ.

4. Результати проведених досліджень використовуються в навчальному процесі ХНУРЕ під час викладання дисциплін «Нанотехнології у біології та медицині» для студентів за напрямом «Біомедична інженерія».

4. Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях, їх апробація на конференціях та семінарах.

Основні наукові положення та практичні результати дисертаційного дослідження опубліковано в 13 наукових працях, у тому числі у 6 статтях (з них 1 – одноосібна), з них 4 – у вітчизняних фахових виданнях, 2 – у періодичних фахових виданнях інших держав з напрямом, з якого підготовлено дисертацію, що включено до міжнародної наукометричної бази Scopus; у 7 тезах доповідей у матеріалах наукових конференцій і симпозіумів (з них 1

– проводилась за кордоном, 2 – реферуються в Scopus).

Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. Зміст дисертаційної роботи повністю відповідає її назві. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації, достатньо повно відображає основні положення дослідження і не містить інформації, яка не відображена в самій роботі.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукові положення, висновки і рекомендації дисертації є достовірними та достатньо обґрунтованими, що підтверджується коректним використанням:

- мультидисциплінарної бази Scopus під час збору і аналізу літературних джерел;
- застосуванням незалежних розрахункових методів, зокрема, квантово-хімічних методів класу теорії функціоналу густини та молекулярної механіки – при теоретичному дослідженні ліганд-рецепторної взаємодії «мономер-шаблон»;
- достатньо ґрунтовними експериментальними дослідженнями фізико-хімічних властивостей синтезованих за розробленою концепцією молекулярно імпринтованих полімерів (спектрофотометрія, електронна мікроскопія, гравіметрія);
- експериментальними дослідженнями ліганд-рецепторної взаємодії «наноМІП-шаблон» незалежними методами – поверхневого плазмонного резонансу, гетерогенного твердофазного імуноаналізу.

6. Автореферат дисертації оформлено відповідно до діючих вимог до таких документів і його зміст адекватно відображає положення дисертаційної роботи.

7. Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому, відповідність встановленим вимогам до оформлення. Дисертація і автореферат написані українською мовою. Оформлення дисертації та автореферату відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567.

У першому розділі здобувачем проведено аналітичний огляд сучасних досягнень у технологіях виготовлення чутливих елементів сенсорів для визначення ПАВ. На основі аналізу сучасних досягнень у технології виготовлення сенсорних елементів для виявлення ПАВ у водних системах, сформульовано основні гіпотези (вихідні положення технології виготовлення ЕХЛ-сенсорного елементу) для визначення ПАВ.

У другому розділі обґрунтовано вихідні положення концепції нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елементу для визначення ПАВ. Зокрема, наведено попередні дослідження електрохімічних та ЕХЛ-властивостей модельного ПАВ, 5,6,11,12-тетрафенілтетрацену (ТФА), в апротонних розчинниках з використанням електродів з різних матеріалів. Обґрунтовано застосування квантово-хімічних методів для дослідження взаємодії модельних комплексів молекул ПАВ та популярних у технології ЛБ амфіфільних речовин, що дасть можливість раціоналізувати вибір кращої матриці для ПАВ.

У третьому розділі проведено теоретичну та експериментальну верифікацію вихідних положень нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елементу для визначення ПАВів. Теоретична верифікація вихідних положень проводилась

з використанням апарату квантово-хімічних розрахунків. Експериментальна верифікація вихідних положень нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елемента для визначення ПАВ (на прикладі ТФА і ДФА). Метод ЛБ було реалізовано на спеціальному комерційно доступному обладнанні, – ЛБ-ванні типу LГ-102 виробництва фірми «Microtestmachines Co» (Республіка Білорусь). Перш за все, досліджувались умови формування і перенесення моношарів на струмопровідні підкладки з ІТО бінарних комплексів «СтК : ТФА» і «ПММА : ТФА».

У *четвертому розділі* наведено результати апробації сенсорного елемента, виготовленого за розробленою у даному дисертаційному дослідженні технологією, щодо чутливості та селективності електрохемілюмінесцентного твердофазного визначення люмінесцентних ПАВів, а також наведено модель технологічного процесу виробництва сенсорних ЕХЛ-елементів.

Загалом, дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, має логічну структуру, написана грамотною українською науковою мовою з дотриманням сучасної наукової термінології та оформлена відповідно до існуючих нормативних документів.

8. Зауваження щодо змісту дисертації.

1. Під час проведення теоретичних досліджень «амфіфільна речовина - ПАВ» автор дисертації обмежився дослідженням комплексів у співвідношенні 1:1. Однак, на мою думку, дослідження структур складу 1:1 не зовсім правомірно передає загальні тенденції комплексоутворення, пов'язані з концентрацією, або природою індивідуальних компонентів. Зокрема, під час зміни співвідношення «амфіфільна речовина : ПАВ», відмінного від співвідношення 1 : 1, можлива ситуація, коли матиме місце взаємодія «ПАВ: ПАВ», чи «амфіфільна речовина : амфіфільна речовина» – тоді висновки щодо раціонального вибору молекул амфіфільної матриці за порівнянням енергії взаємодії для вищих комплексів можуть змінитись.

2. У даній роботі доцільно було б розглянути такі істотні фактори впливу на технологію виготовлення сенсорного елемента як співвідношення концентрацій амфіфільна матриця : ПАВ : розчинник. Оптимізація даного фактору, на мою думку, може істотно вплинути на функцію відгуку.

3. У роботі зазначається, що розроблено методику селективного визначення люмінесцентних ПАВ на основі зміни співреагенту. Однак, дана методика може бути дієвою лише на розчинах з відомою кількістю різновидів присутніх речовин, що мають властивості ЕХЛ-люмінофорів. Іншою проблемою використання даної методики є те, що сенсорний елемент може піддаватися впливу необмеженої кількості різних комбінацій хімічних реагентів, усі з яких просто неможливо змодельовати. При цьому, серед хімічних компонентів, які можуть бути присутніми в розчині, можуть бути речовини, як сенсори ЕХЛ, так і речовини, що пригнічують ЕХЛ-сигнал.

4. У роботі наведено калібрувальний графік для модельного ПАВ (5,6,11,12-тетрафенілтетрацену). Даний графік отримано для модельних умов. Однак, за рахунок забруднень різних типів можуть відбуватися серйозні зміни робочих параметрів сенсорного елемента, які не визначено у процесі калібрування.

5. У авторефераті дисертації зазначається, що дисертація містить 41 рисунок, але їх там 43.

6. Деякі підписуєнні надписи зроблено англійською мовою.

7. На мою думку, опис покрокових дій, які необхідно виконати в середовищі SpectraSuite для проведення досліджень спектрів поглинання, варто було б навести не в основній частині дисертації, а у додатках.

Відмічені зауваження, однак, не мають принципового значення, не критичні щодо основних результатів дисертаційної роботи, не знижують її наукову цінність і практичне значення та не мають суттєвого впливу на кінцеву позитивну оцінку наукового рівня та значущості дисертації в цілому.

9. Оцінка дисертації в цілому і висновки. Оцінюючи зміст дисертаційної роботи Газі Фараж Хамдан Бані Халеда, варто відмітити, що робота має внутрішню єдність і підпорядкована головній меті – розробленню нового технологічного процесу виробництва сенсорних ЕХЛ елементів, що дозволяє визначати люмінесцентні ПАВ з високою чутливістю, і не потребує додаткового використання нестабільних біоматеріалів і коштовних наноматеріалів.

Дисертація є завершеною кваліфікаційною науковою роботою на актуальну тему, в якій отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати, які в сукупності можна характеризувати як вагомий внесок у розв'язання важливої науково-прикладної проблеми технології виробництва сенсорних елементів, що мають високу чутливість ЕХЛ-визначення люмінесцентних ПАВ.

Робота відповідає формулі і напрямкам досліджень спеціальності 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки, вимогам, що висуваються до кваліфікаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук згідно з п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 № 567.

Автор дисертації Газі Фараж Хамдан Бані Халед заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за зазначеною спеціальністю.

Офіційний опонент,
доктор фіз.-мат. наук, професор,
директор Міжвідомчого науково-навчального
фізико-технічного центру МОН і НАН України
при ОНУ імені І.І. Мечникова

Підпис Я.І.Лепіха засвідчує:
Учений секретар
ОНУ імені І.І. Мечникова, к.х.н., доцент



Лепіх Я.І.

Курандо С.В.