

**Отзыв официального оппонента на диссертацию
Матвейчук Юлии Владимировны «Управление селективностью и
чувствительностью ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным
анионам, на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной
стерической доступностью обменного центра»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.02 – аналитическая химия**

Развитие простых, недорогих и экспрессных методов анализа является в настоящее время одним из самых активно развивающихся направлений аналитической химии. Созданию разнообразных сенсорных устройств, которые бы позволяли проводить быстрое и надежное определение отдельных аналитов в сложных реальных образцах, посвящено огромное количество исследований. Для этого используются самые разные физико-химические принципы, однако наибольшей популярностью пользуются электрохимические методы, поскольку они позволяют разрабатывать недорогие сенсоры к очень широкому кругу определяемых веществ. Традиционно, среди электрохимических методов крайне привлекательным является потенциометрия, в силу простоты приборного оформления и широких аналитических возможностей. Современные исследования в этой области сосредоточены в основном на создании ионоселективных электродов (ИСЭ) с полимерными пластифицированными мембранами. Если для определения различных катионов к настоящему времени создано огромное количество разнообразных ИСЭ, то для определения анионов, в частности гидрофильных, количество рабочих рецептов полимерных мембран гораздо ниже. Это объясняется такими факторами, как большое разнообразие геометрий гидрофильных анионов, высокая энтальпия их гидратации (и, как следствие, неохотное пересечение ими фазовой границы полимерная мембрана\водный раствор). С этой точки зрения диссертационное исследование Матвейчук Ю.В., посвященное исследованию ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам, **обладает несомненной актуальностью.**

Выполненные автором работы по изучению возможностей управления селективностью и чувствительностью таких ИСЭ на основе высших четвертичных

аммониевых солей (ЧАС) с различной стерической доступностью обменного центра **обладают также существенной научной новизной**, которая определяется следующими обстоятельствами. Во-первых, таких всесторонних и систематических исследований ИСЭ на основе ЧАС ранее не предпринималось. Во-вторых, синтез ионообменников с различающейся стерической доступностью обменного центра и установление закономерностей влияния длины алкильных радикалов при обменном центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, позволили разработать соответствующие ИСЭ с высокой селективностью и чувствительностью к широкому кругу двухзарядных анионов, включая довольно экзотические анионы, так такие как вольфраматы, молибдаты и селенаты. В-третьих, автором предложен и изучен новый мембранный материал – поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, который позволяет существенно увеличить время жизни электродов. Также в диссертационном исследовании впервые изучена зависимость предела обнаружения ИСЭ на основе ЧАС от размера двухзарядного иона.

В качестве несомненных сильных сторон представленной работы хочется отметить ее фундаментальный и систематический характер. В исследованиях задействован весьма широкий набор инструментальных методов (ЯМР, ИК, УФ-спектрометрия, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия) для подтверждения целого ряда положений диссертации. Помимо собственно потенциометрических исследований, в работе проводился и органический синтез, и экстракционные исследования, и многочисленные спектрометрические измерения.

Отдельно обращает на себя внимание большое число аналитических методик, предложенных автором для анализа самых разнообразных реальных объектов с использованием разработанных в диссертации ионоселективных электродов. Этим определяется **практическая значимость работы Юлии Владимировны**.

Материалы исследования прошли широкую апробацию на различных конференциях и в полном объеме представлены в рецензируемой научной периодике, в том числе в журналах, индексируемых международными

реферативными базами Web of Science и Scopus. Помимо этого по материалам диссертации опубликованы две монографии и получены два патента.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации, которая имеет классическую структуру и состоит из шести глав и заключения. В первой главе приведен обзор литературных источников по теме применения четвертичных аммониевых солей в разработке ионоселективных электродов. По результатам обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования. Вторая глава посвящена методологическим аспектам исследования и описывает проведенные в работе эксперименты по характеристике ионоселективных электродов, очистке реактивов, приборное оформление физико-химических исследований. В главах с третьей по шестую изложено собственно основное содержание работы, приведены результаты исследований, сформулированы основные положения, выносимые диссертантом на защиту.

Третья глава посвящена ионоселективным электродам, обратимым к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта, на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически затрудненным обменным центром. В главе проведено исследование влияния стерической доступности обменного центра ЧАС на предел обнаружения электродов, систематически изучены лигандные функции для электродов, чувствительных к тиоцианатным комплексам кобальта и цинка.

Четвертая глава посвящена ионоселективным электродам, обратимым к двухзарядным неорганическим анионам на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром. В работах по этому разделу получено экспериментальное подтверждение существенного улучшения селективности и ПО для электродов за счет наличия определенных спейсеров в структуре ЧАС, что облегчает доступ ионов к обменному центру. Также обнаружены эффекты, связанные с размером двухзарядного неорганического аниона в ряду серосодержащих анионов.

В пятой главе изучена гидратация трифторацетофенона и его производных с помощью УФ- и ИК-спектроскопии, систематически исследовано влияние природы пластификатора на характеристики ИСЭ, предложен новый сенсорный материал на

основе поли(винилхлорида), модифицированного ТФАБ, показано, что ИСЭ на его основе проявляют повышенную химическую устойчивость в кислых и щелочных средах, что позволило существенно увеличить время жизни электродов.

Шестая глава посвящена подробному описанию методик применения разработанных ионоселективных электродов в анализе самых разнообразных реальных объектов: минеральных вод, пива, виноматериалов, сточных промышленных вод, и т.д.

Материалы диссертации изложены хорошим и грамотным языком с богатым иллюстративным материалом (работа содержит 75 рисунков, 85 таблиц и 8 приложений). Объем проведенных экспериментальных исследований весьма внушителен, а полученные результаты в целом крайне интересны и перспективны.

Результаты работы можно порекомендовать для дальнейшего использования в научных исследованиях в области ионоселективных электродов и химических сенсоров в следующих организациях: Институте химии СПбГУ, Химическом факультете МГУ, Институте аналитического приборостроения РАН, Казанском (Приволжском) Федеральном Университете, Университете ИТМО. Кроме того, результаты могут быть рекомендованы для практического использования на предприятиях и производствах, где необходимы аналитические методики быстрого и недорогого определения различных двухзарядных анионов в водных средах.

Замечаний принципиального характера к диссертационной работе Юлии Владимировны не возникло, однако, имеется ряд вопросов и комментариев уточняющего характера, которые приведены ниже.

1) В тексте диссертации на стр. 15 в качестве одного из недостатков имеющих ИСЭ на двухзарядные анионы указано малое время жизни электродов (от 2 дней до 1 месяца) – не вполне понятно, о каких именно составах идет речь. Коммерчески доступные ионофоры производства SigmaAldrich (ранее Fluka) позволяют создавать сенсоры, которые при постоянном использовании легко сохраняют работоспособность до полугода. То же касается большого времени отклика – для ИСЭ на основе этих коммерчески доступных ионофоров t_{95} в большинстве случаев

составляет порядка 15 секунд. В этой части литературному обзору не помешали бы некоторые уточнения.

2) В тексте диссертации на стр. 39 при обсуждении данных Таблицы 1.3 указано, что несоблюдение ряда Гофмейстера является недостатком электродов. Не понятно, с чем связано это утверждение, ведь для создания, например, сульфат-селективных электродов как раз необходимо несоблюдение ряда Гофмейстера для обеспечения их работоспособности в присутствии избытка, например, хлорид-ионов.

3) В таблицах 1.1 – 1.4 хорошо было бы указать также конкретный метод определения селективности, а также значение рН, при котором проводилось определение, поскольку результаты, полученные, например, методом смешанных растворов зачастую отличаются от того, что дает метод бионных потенциалов. Так, например, возможность достижения указанной селективности к сульфату в присутствии перхлората (ссылка 163) вызывает много вопросов.

4) Стр. 87 – при работе с сульфат-селективными электродами с целью повышения воспроизводимости результатов и устранения мешающего влияния карбонатов во всех растворах поддерживали рН на уровне $3,2 \pm 0,1$ с помощью ортофосфорной кислоты (такой же рН поддерживали и в растворах мешающих ионов, за исключением раствора оксалата калия, в котором создавали рН на уровне $5,2 \pm 0,1$). – учитывались ли в этом случае как-то возможное мешающее влияние фосфат-анионов?

5) Представляется не вполне корректной терминология, использованная автором в главе 4, где на протяжении всего текста электроды с мембранами на основе одних и тех же ЧАС становятся то селенит-селективными, то вольфрамат-селективными, то молибдат-селективными (и так далее). Понятно, что о селективности в традиционном ионометрическом смысле здесь речи не идет, вероятно, более корректно было бы не пользоваться термином «селективный», а заменить его на «чувствительный».

6) В Таблице 5.7 приведены результаты изучения влияния концентрации нейтрального переносчика на значения коэффициентов селективности в паре сульфат/хлорид. В предельном случае автор использует 20% масс. лиганда. Не

влияет ли такое большое количество лиганда на механические свойства мембраны? В этом варианте лиганд становится одним из основных по массе компонентов мембраны наряду с полимером и пластификатором.

7) На рис. 5.24 приведены ИК-спектры мембран на основе ЧАС и нейтрального лиганда, однако, не указано количественное содержание нейтрального переносчика. Наши собственные эксперименты с подобными системами не позволяли видеть четкие сигналы от подобных ионофоров в ИК-спектрах при их содержании ниже 10% масс.

8) Главу 6 безусловно украсило бы сравнение разработанных методик с уже существующими с точки зрения их аналитических характеристик и стоимости реализации. Кроме этого, хорошо было бы привести в тексте главы развернутый комментарий о практической применимости результатов разработки вольфрамат- и молибдат-чувствительных сенсоров.

9) Несколько досадно видеть в хорошей работе некоторые небрежности. Так, например, на стр. 29 указано, что РФА позволяет определять любые элементы – это не соответствует действительности. Для большинства серийно выпускаемых РФА спектрометров диапазон определяемых элементов от натрия до урана. На стр. 32 в качестве недостатков вольтамперометрического метода приведено использование в анализе ртути и электродов из золота или серебра. На мой взгляд, это несколько надуманные недостатки: современная вольтамперометрия в стандартных лабораторных методиках ушла от использования ртутных электродов; что касается серебра – в потенциометрии оно тоже применяется в составе хлорсеребряных внутренних электродов сравнения. Кроме этого, с развитием электронно-компонентной базы современные потенциостаты-гальваностаты, навряд ли можно причислять к разряду дорогостоящего оборудования. Также представляется надуманным недостаток про низкую концентрационную чувствительность капиллярного электрофореза

Все эти замечания и комментарии носят уточняющий характер и не меняют общего крайне положительного впечатления о представленном диссертационном исследовании.

Все эти замечания и комментарии носят уточняющий характер и не меняют общего крайне положительного впечатления о представленном диссертационном исследовании.

Диссертационная работа Юлии Владимировны Матвейчук «Управление селективностью и чувствительностью ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным анионам, на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра» является завершённым квалификационным научным исследованием, выполненном на актуальную тему на высоком научном уровне, обладает научной новизной и практической значимостью и полностью отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении научных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции Постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 №335, от 02.08.2016 №748, от 29.05.2017 №650, от 28.08.2017 №1024, от 01.10.2018 №1168, от 26.05.2020 №751), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Матвейчук Юлия Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент

Кирсанов Дмитрий Олегович

доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия),
профессор кафедры аналитической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес места работы: 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ, ком. 3142.

тел. +7 921 333 12 46

e-mail: d.kirsanov@spbu.ru

Дата составления отзыва: 23 августа 2021 г.

Подпись сотрудника _____ удостоверяю

Личную подпись
Кирсанов Д. О.
заверяю
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова

23.08.2021



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей