

В диссертационный совет Д 212.166.08  
на базе Нижегородского государственного  
университета им. Н.И. Лобачевского и  
Института металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН

## ОТЗЫВ

### **официального оппонента на диссертацию**

**Матвейчук Юлии Владимировны «Управление селективностью и  
чувствительностью ионоселективных электродов, обратимых к  
двуухзарядным 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**

#### Актуальность темы.

Разработка новых высокочувствительных и селективных методов количественного определения различных ионов продолжает оставаться актуальной задачей аналитической химии, поскольку новые экологические стандарты ужесточают требования к анализу самых разных объектов – пищевых продуктов, медицинских препаратов, питьевой воды, сточных вод, почвы и многих других. Представленная диссертация посвящена развитию новых научных подходов к разработке пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), для решения важных практических задач анализа различных анионов – тиоцианатных комплексов цинка и кобальта, различных двухзарядных серосодержащих анионов ( $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ), а также  $SeO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ -ионам. Поэтому диссертация связана с решением как научных, так и практических задач.

Научная новизна работы, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Для разработки новых высокочувствительных пленочных ионоселективных электродов на основе ЧАС для определения перечисленных выше двухзарядных ионов работа проводилась в нескольких направлениях, связанных с определением закономерностей влияния строения ЧАС и других компонентов ионоселективных мембран на их аналитические характеристики. Диссертация разделена на главы в соответствии с исследованиями по разным направлениям.

В главе 1 проведен обзор современных альтернативных методов анализа рассматриваемых катионов и анионов, и состояния разработки пленочных ИСЭ для определения этих ионов. Рассмотрено достаточное количество литературных источников (308), и особое внимание уделено пленочным ИСЭ, полученным на основе ЧАС. Анализ литературы позволил выбрать ключевое направление исследований – использование для получения ИСЭ высших ЧАС с различной стерической доступностью обменных центров, а также наметить возможные пути повышения селективности таких электродов.

Первое направление исследований, описанное в главе 3, связано со сравнительным анализом использования высших ЧАС разного строения для получения ИСЭ для анализа тиоцианатных анионов цинка и кобальта. Установлено и объяснено снижение пределов обнаружения таких ионов по мере увеличения длины  $n$ -алкильных заместителей в ЧАС. Показана возможность селективного определения указанных ионов при совместном присутствии, в том числе на фоне тиоцианатных ионов кадмия, ртути, железа, марганца, никеля. В главе 4 определено влияние строения ЧАС на эффективность ИСЭ при анализе перечисленных выше двухзарядных неорганических анионов.

В этом направлении исследований следует отметить положительные результаты (и их разумное объяснение) по использованию триметильных

ЧАС, в которых четвертый заместитель содержит ароматическую группу, отделенную от обменного центра бутиленовым или олигоэтиленгликоловым спейсером (мостиком). При определенной длине таких спейсеров удается улучшить показатели ИСЭ по селективности и пределам обнаружения.

Интересные результаты описаны и в главе 5, в которой рассмотрено влияние введения в ИСЭ нейтральных переносчиков. Особо следует отметить создание материала с иммобилизацией переносчика на полимерной матрице. Для получения ИСЭ был использован поливинилхлорид, модифицированный *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, что позволило значительно увеличить «время жизни» ИСЭ, доведя его до приемлемого для практического применения уровня.

Еще одним направлением исследований, результаты которых важны в теоретическом плане, является установление взаимосвязи между размерами, а также структурой некоторых из определяемых двухзарядных ионов, и пределами и селективностью их обнаружения.

Таким образом, автору диссертации удалось установить и теоретически обосновать важные закономерности влияния различных факторов на повышение эффективности ИСЭ при анализе исследуемых ионов, что позволило разработать новые перспективные электроды для ионоселективного анализа.

Практическая значимость диссертации связана с возможностью применения разработанных ИСЭ, что подтверждено представленными в главе 6 и в Приложениях результатами анализов целого комплекса реальных объектов - многочисленных пищевых продуктов, сточных вод гальванического производства, почвы, водопроводной воды и др. Предложенные методики позволили определять содержание цинка и кобальта (ниже уровня ПДК), гидрокарбонатных, сульфатных, сульфитных, тиоцианатных и другие ионов.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность результатов, описанных в диссертации Матвейчук Ю.В., не вызывает сомнений, поскольку автором использованы современные методы исследований – атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК- и УФ-спектрометрия, капиллярный электрофорез, электронная микроскопия, а также проводился детальный и перекрестный анализ полученных результатов, в том числе с использованием большого массива литературных данных, отражающих основные мировые достижения в изучаемой области.

#### Замечания по работе.

1. По названию и структуре диссертации. Название выглядит слишком громоздким. По-моему, излишней является добавка в его конце: «с различной стерической доступностью обменного центра». Претензий к общей структуре диссертации нет, но в работе не всегда выдержан гармоничный подход к изложению материала – некоторые аспекты представлены чересчур детально (например, ряд анализов ИК-спектров описаны излишне подробно для докторской диссертации), а по ряду направлений интересные и важные результаты недостаточно представлены, несколько таких примеров будут представлены ниже.

2. В диссертации использован достаточно большой набор ЧАС, но все же спектр аммониевых солей с различной стерической доступностью разных заместителей мог быть расширен для более детального анализа. В частности, на используемых объектах исследования мало представлены результаты, полученные с другими, ранее предложенными в литературе ЧАС. Кроме того, хотелось бы видеть в работе количественные данные по стерической доступности ЧАС и корреляции этих данных (или анализа степени отклонение от них) с параметрами эффективности электродов. Поэтому влияние различия стерической доступности обменных центров в ЧАС все же нельзя считать полностью и всесторонне изученным. Оно стало бы таковым в случае разработки автором научно обоснованного и экспериментально

подтвержденного алгоритма выбора оптимальных ЧАС для ИСЭ, предназначенных для решения разных аналитических задач.

3 Для одного из важных достижений работы – использования в качестве полимерной основы поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, не представлена важная информация по методике получения материала, по выбору оптимального содержания иммобилизованных фрагментов на основе проведенных исследований, по изучению структуры полученных пленок, по влиянию ее толщины. По синтезу - в экспериментальной части нет его описания, а на с. 206 дана ссылка на патент, для которого в Приложении представлен лишь лицевой лист (кстати, для другого патента в Приложении дан полный текст). Вообще, это направление, связанное с получением и применением полимерных матриц с иммобилизованными активными центрами (в том числе, аммониевыми), по-моему, является очень перспективным и заслуживало в диссертации большего внимания и развития.

4. При обсуждении малого времени жизни ИСЭ, содержащих гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты, на с. 205 высказаны предположения возможных причин (миграция образующегося гидрата этого эфира на поверхность мембранны в кислой среде или его постепенное растворение в щелочной). Экспериментального подтверждения этому не даны, но на рис. 5.26 эти гипотезы уже представлены как «процессы, протекающие при эксплуатации электродов».

5. Длительность надежной эксплуатации разработанных электродов, а также другие показатели их эффективности должны быть сравнены с известными аналогами, хотя бы применяемыми в промышленности. Таких данных в диссертации нет, а без этого нельзя делать выводы о преимуществах разработанных электродов перед ранее известными.

6. Включение в Приложение к диссертации некоторых материалов вызвало удивление. Например, представлен календарный план одного из выполненных договоров, в котором научным руководителем был автор

диссертации, включена также разработанная автором в Белорусском государственном университете учебная программа для специальности «Инновационная деятельность в прикладной аналитической химии» (но в этом документе нет информации об использовании результатов диссертационной работы). В Приложениях дано несколько актов опытно-промышленных испытаний разработанных методик анализов, но эти испытания проведены автором диссертации, а не сторонней организацией. Поэтому фраза из этих актов – «В условиях производственных лабораторий выполнение анализа не представляет сложностей ...» все же должна быть подтверждена именно сотрудниками таких лабораторий.

Однако указанные замечания не снижают ценность основных результатов и научных положений представленной диссертации. В работе представлены и грамотно описаны и интерпретированы новые данные, имеющие научную новизну и практические перспективы. Результаты этой работы имеют существенное значение для развития аналитической химии.

Полученные автором результаты достаточно широко представлены в научной литературе, по теме диссертации Матвейчук Ю.В. опубликовано (в соавторстве) 2 монографии, 1 статья в коллективной монографии, 37 статей, из них 25 - в журналах, индексируемых в базах данных «Web of Science» и «Scopus», 34 публикации в материалах научных конференций разного уровня, получено 2 патента – на способ прямого потенциометрического определения роданид-ионов и на способ получения химически модифицированного поливинилхлорида с трифторацетилбензоатными группами. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

Считаю, что диссертация Матвейчук Ю.В. соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), по всем критериям (цельность и законченность работы, ее значение для

пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335), а ее автор, Матвейчук Юлия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных (в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России № 662 от 01.07.2015 г.), необходимых для работы Диссертационного совета Д 212.166.08.

Официальный оппонент, д.х.н., профессор  
«30» августа 2021 г.

О.А. Казанцев

Информация об официальном оппоненте:

Казанцев Олег Анатольевич, доктор химических наук (1998 г., специальность 05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза), профессор, работает заместителем директора по научной работе и заведующим кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (ДПИ НГТУ). Почтовый адрес: 606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49, ДПИ НГТУ; (8313)34-47-30; e-mail: [kazantsev@dpingtu.ru](mailto:kazantsev@dpingtu.ru)

Подпись Казанцева О.А. заверяю  
Начальник отдела кадров ДПИ НГТУ  
«30» августа 2021 г.

