

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук МАТВЕЙЧУК Юлии Владимировны
на тему: «УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К
ДВУХЗАРЯДНЫМ АНИОНАМ, НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРИЧЕСКОЙ
ДОСТУПНОСТЬЮ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА»
по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»**

Диссертационная работа Матвейчук Юлии Владимировны выполнена по современной и актуальной тематике, в направлении усовершенствования одного из самых популярных электрохимических методов – прямой потенциометрии (ионометрии).

Понятие «химические сенсоры» прочно вошло в область интересов аналитической химии и разработкой чувствительных элементов для них занялись группы исследователей на стыке нескольких наук: физики, математики, биологии, информатики. Чувствительные элементы небольших размеров, генерирующие аналитический сигнал, зависящий от концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси и передаваемый в соответствующее электронное устройство для дальнейшей обработки, предназначены для прямого определения конкретного химического вещества или группы близких по свойствам в заданном диапазоне содержаний при фиксированных способах введения пробы и обработки полученной информации. Они могут входить в состав аналитических приборов или контролирующих систем, включающих также устройство для ввода пробы, обработки сигнала и выдачи сведений о концентрации определяемого компонента. В настоящее время все больше сенсоров (чувствительные элементы с селекторными мембранами различной природы) и их массивов разрабатываются и позиционируются как отдельные анализаторы смесей газов, паров в воздухе, ионов или молекул в жидкости.

Химические лаборатории практически любого направления (заводские, экомониторинга) предпочитают работать с традиционно принятыми и надежными устройствами и стандартными методами, среди которых одно из ведущих мест занимает потенциометрия, в частности ионометрия, распространение и успехи которой неразрывно связаны с поиском и созданием селективных мембран. При этом главными условиями успешного продвижения и внедрения их в практику остаются чувствительность, селективность, быстродействие, долгое время «жизни», помехоустойчивость.

Актуальность, научная новизна и особенно практическая значимость диссертационной работы оценивается по выбранным соискателем основным задачам и алгоритмам их решения на различных этапах анализа, большому набору объектов апробации новых методик анализа с применением потенциометрических анион-селективных электродов. Необходимость прохождения сложного пути исследования связана с отсутствием пленочных ИСЭ, обратимых к S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} -ионам.

Научная новизна работы соискателя заключается в изучении формирования и применении нового вида мембран на основе четвертичных аммониев солей (ЧАС) для потенциометрических сенсоров, особенностью которых является управляемая доступность обменного центра, определяющего селективность и чувствительность электродов.

Практическая значимость исследования заключается в разработке принципиально новых мембранных материалов – поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифтормасляновыми фрагментами, который позволил существенно увеличить время жизни электродов и решить задачи определения как катионов, так и гидрофильных анионов в различных объектах.

Главное в работе – разработка новых потенциометрических сенсоров, существенно расширяющих аналитические возможности метода.

Кроме формального перечисления сути работы отмечу, что эта работа подтверждает и доказывает, что нет пределу гибкости ума исследователя и соответственно, что ничего нельзя изучить до конца! Так, ежегодно в области потенциометрии представляется не менее 3-4 работ, в том числе только за последние 5-7 лет 3 докторские. Соискатель нашел и отстоял в работе свою нишу в потенциометрии.

Работа Матвейчук Ю.В. систематическая, последовательная, выполнена в течение длительного времени в коллективе, который хорошо владеет ситуацией в выбранной области исследований.

Не являясь специалистом в области разработки мембран для потенциометрических сенсоров, обращаю внимание на другие вопросы применения их в анализе.

По формальным признакам работа структурирована по главам, их кластеризация и содержание соответствуют определенным задачам исследования и подчинены одной цели.

Далее представлю краткую характеристику и оценку отдельных частей работы.

Объем работы без списка литературы и приложения составляет 238 стр., традиционно выстроена. Экспериментальная часть, изложена традиционно, дана характеристика объектов исследования, методик синтеза, изготовления электродов. Выполнен большой по объему эксперимент. Отмечу грамотное применение, экспериментальной базы кафедры, Центра коллективного пользования вуза.

В главе, посвященной *обзору литературы*, проанализированы работы по теме исследования, внимание удалено описанию типов, особенностей формирования, функционирования и изготовления потенциометрических сенсоров. Объем источников (308 ссылок), актуальный и полно отражает пробелы разработок по выбранному направлению.

В главе 2 представлено описание объектов анализа, аппаратуры и методики экспериментов, изучения структуры новых мембран на основе ПВХ. В работе применены различные методы и приборы для изучения новых систем: хроматомасс-спектрометрия, капиллярный электрофорез, электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия. Это позволяет обосновать объективность и достоверность получаемой информации, результатов и выводов об особенностях и свойствах новых материалов и сенсоров на их основе.

Обсуждению результатов исследования, предлагаемых решений посвящены главы 3 -6.

В главе 3 рассмотрены вопросы изучения сродства между роданидами цинка и кобальта с пластификатором, как базовой части мембранные потенциометрических сенсоров. Обоснованы особенности изменения чувствительности электродных функций в зависимости от природы добавки. Отмечу привлекательное обоснование особенностей изменения механизма взаимодействия обменных центров от концентрации роданид- или тиоцианатиона.

В главе 4 обсуждаются особенности взаимодействия мембран на основе высших ЧАС с гидрофильными двухзарядными анионами. Всесторонне изучен механизм изменения чувствительности и селективности, что позволило сформулировать принципы управления аналитическими характеристиками в системах.

В главе 5 представлено обсуждение результатов изучения влияния добавки нейтрального переносчика на характеристики ионоселективных электродов. Результатом всесторонних исследований явился набор мембран с низкими пределами обнаружения отдельных анионов, а также с увеличенным временем эксплуатации с нескольких недель до нескольких месяцев.

Глава 6 объединяет результаты пробных конкретных решений по применению разработанных электродов в анализе реальных объектов: определение содержания цинка и кобальта в пищевых продуктах и почве методом стандартных добавок; водных объектах различного состава и назначения, в отходах химических производств; селена в орехах; сульфат-, карбонат-ионов в минеральной воде, виноматериалах, сухофруктах.

Основные результаты работы достаточно полно опубликованы в 2-х монографиях и главе в коллективной монографии; 36 статьях в журналах из списка ВАК, Scopus, Web of Science, в тезисах докладов на Международных конференциях, 2-х патентах на изобретения.

Достоверность основных результатов. Аналитический обзор, экспериментальная часть, результаты исследований, их обсуждение, обоснование выводов, рекомендаций выполнены на высоком научном уровне. Научные положения работы хорошо обоснованы. Применяемое оборудование соответствует современному уровню и решаемым задачам. Объем исследований достаточен для обоснования положений, выносимых на защиту и выводов по работе.

Выносимые на защиту положения не вызывают возражений, содержат элементы научной новизны, обоснованы теоретически и подтверждены экспериментально. Полученные результаты имеют практическую значимость, представляют интерес для специалистов, работающих в области анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, а также в учебных, научных и производственных учреждениях.

Задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью.

Замечания, вопросы по диссертации и автореферату:

1. Неудачное и громоздкое название диссертации, суть которой понятна: разработка ИСЭ с регулируемой стерической доступностью к обменному центру для гидрофильных анионов.
2. Неудачное и не обоснованное дробление текста по всему объему диссертации, часто с объемом менее 1 стр., например в п. 2.2.3 и др. Это не имеет смысла, перегружает текст и затрудняет его целостное восприятие.
3. Охарактеризуйте универсальность подхода по созданию мембран с меняющейся стерической доступностью обменного центра на основе ЧАС. Чем ограничено распространение этого подхода?
4. Почему декларация проблемы разработки селективных электродов к гидрофильным ионам (S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) (обоснование актуальности в диссертации и автореферате) ограничена в результате решений только определением не самых проблемных гидрокарбонат- и сульфат-ионов?

5. Несмотря на привлекательность свойств мембран, предлагаемых соискателем, главное уязвимое свойство их – недолговечность. Малое «время жизни» (табл. 5.36 диссертации): от 2 до 6 месяцев эксплуатации должно оправдываться доступностью электрода. Как соотносится по оценочной стоимости затраты на предлагаемые электроды и аналогичные мембранные для ионов железа, меди, например? Как можно увеличить время эксплуатации новых мембран?
6. Неудачным является выражение «Для определения ионов SeO_4^{2-} в минеральной воде...», хотя при этом речь идет о растворе после минерализации продукта (зольная вода). Почему не оценены важнейшие в данном и других случаях характеристики методик: экономическая, время анализа, по сравнению, со стандартными методами?
7. Какой смысл определения цинка и кобальта, анионов серной кислоты в стоках гальванического цеха, если кроме этого контролируется еще порядка 10 ионов и применяется метод АЭС, для которого эти аналиты детектируемы? Чем вызвано разделение описания методики определения цинка и кобальта в водных объектах (природная и водопроводная), сточной воде, если это все про воду?
8. Рубрикация в 6 главе, в частности, в п. 6.6.5.. не совсем корректная, так как главным назначением методик является не способ анализа (градуировки, добавок и т.п.), а аналиты и объект исследования. Почему в табл. 6.14 диссертации (п.6.6.4) представлена только одна проба молока (декларация в заявляемой разработке), и 3 пробы воды, при этом и снеговая (природная) и водопроводная и минеральная? Как они могут быть связаны между собой?

Полный анализ диссертационной работы, автореферата соискателя, сопоставление их достоинств и недостатков, полученных новых знаний, практических рекомендаций, степени новизны позволяют сделать следующие выводы:

1. Обсуждение результатов и выводы согласуется с поставленными задачами и целью.
2. Содержание автореферата соответствует и отражает содержание диссертационной работы.
3. Материалы опубликованы в открытой печати в необходимом объеме, полно, в высокорейтинговых научных изданиях.
4. Выводы, сформулированные в работе, логичны и следуют из представленных данных.
5. Диссертация Матвейчук Ю.В. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на современном уровне с привлечением современных методов, развивает на новом уровне популярное научное направление.
6. Содержание диссертации соответствует квалификационным требованиям паспорта работ по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия соответствует уровню работ на соискание ученой степени доктора наук.

Указанные замечания и вопросы не меняют принципиальной общей оценки работы, в которой достигнуто и обосновано интересное и практически важное аналитическое решение.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также по актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Матвейчук Ю.В. на

тему «Управление селективностью и чувствительностью ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным анионам, на основе высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра» отвечает требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение в развитии теории и практики потенциометрии, диссертация представляет собой завершенное исследование, а ее автор, Матвейчук Юлия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

заведующая кафедрой

физической и аналитической химии, факультета экологии и химической технологии

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», доктор химических наук, профессор, профессор РАН

Татьяна Анатольевна Кучменко

12.08.2021 г.

Контактные данные:

тел.: 7(920)422-7725, e-mail: tak1907@mail.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

394036, Воронеж, пр. Революции, 19, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра физической и аналитической химии

тел.: +7473-2550762. E-mail: tak1907@mail.ru.

Подпись Татьяны Анатольевны Кучменко заверяю:

Начальник УК

12.08.2021 г.

Ойцева О.Ю.

