

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04 (Д 212.166.08),  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.  
ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело №

Решение диссертационного совета от 23.09.2021 г., протокол заседания №18.

О присуждении Матвейчук Юлии Владимировне, гражданке Республики Беларусь, ученой степени доктора химических наук.

**Диссертация** «Управление селективностью и чувствительностью ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным анионам, на основе четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра», в виде рукописи, по специальности 1.4.2 (02.00.02) – аналитическая химия принята к защите 24 мая 2021 г. (протокол заседания № 10) диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства образования и науки Российской Федерации (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №561/нк от 03.06.2021).

Соискатель Матвейчук Юлия Владимировна, 1984 года рождения. В 2013 году соискатель досрочно защитила кандидатскую диссертацию по специальности 1.4.2 (02.00.02) – аналитическая химия на химическом факультете Белорусского государственного университета, город Минск, Республика Беларусь (обучение в очной аспирантуре с 1 ноября 2010 года по 31 октября 2013 г). В 2019 году соискатель окончила очную докторантuru на химическом

факультете Белорусского государственного университета (сроки обучения с 1 ноября 2016 года по 31 октября 2019 года). В настоящее время соискатель работает в должности ведущего научного сотрудника ООО "НОРДХИМ" (без ведомственной принадлежности).

**Диссертация выполнена** в Белорусском государственном университете (город Минск, Республика Беларусь) Министерства образования Республики Беларусь на кафедре аналитической химии химического факультета.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Белорусского государственного университета **Рахманко Евгений Михайлович**.

**Официальные оппоненты:**

**Кирсанов Дмитрий Олегович**, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,

**Казанцев Олег Анатольевич**, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева,

**Кучменко Татьяна Анатольевна**, доктор химических наук, профессор, профессор РАН, заведующий кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (г. Саратов) в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., профессором кафедры аналитической химии и химической экологии Кулапиной Еленой Григорьевной и подписанным заведующим кафедрой аналитической химии и химической экологии, д.х.н. Русановой Татьяной Юрьевной, указала, что диссертационная работа Матвейчук Юлии

Владимировны «Управление селективностью и чувствительностью ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным анионам, на основе четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра» по актуальности решаемой проблемы, объему проведённых исследований, уровню их обсуждения и научной значимости соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Матвейчук Юлия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

**Соискатель** имеет 76 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 37 статей в рецензируемых научных изданиях, которые включены в перечень ВАК для опубликования основных научных результатов диссертации, 2 монографии, 1 статью в коллективной монографии и 34 статьи, материала и тезиса докладов на международных и всероссийских научных конференциях и сборниках статей, 2 патента на изобретение.

**Недостоверные сведения о списке трудов, об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Матвейчук Ю.В. отсутствуют.**

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

*Монографии*

1. Рахманько, Е.М. Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, И.В. Качанович. – Минск: БГУ, 2017. – 171 с. ISBN 978-985-566-400-1.

2. Матвейчук, Ю.В. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев. – Минск: БГУ, 2018. – 239 с. ISBN 978-985-566-508-4.

*Статья в коллективной монографии*

3. Рахманько, Е.М. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным комплексам цинка и кобальта, и их применение в химическом анализе / Е.М. Рахманько, М.Я. Таразевич, Ю.В. Матвейчук // Химия новых материалов и биологически активных веществ: коллективная монография; под общ. ред. Д.В. Свиридова. – Минск: БГУ, 2016. – С. 98–115. ISBN 978-985-566-339-4.

*Статьи в научных журналах*

4. Матвейчук, Ю.В. Экстракция роданидных комплексов цинка (II) и кобальта (II) дибутил-, дидецилфталатом, 1-бромнафталином и о-нитрофенилдекиловым эфиром / Ю.В. Матвейчук // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57, № 6. – С. 112–113.

5. Рахманько, Е.М. Изучение селективности цинк- и кобальтроданидных электродов к роданид-ионам в присутствии  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 2. – С. 95–100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.

6. Влияние концентрации хлорида кобальта на селективность тетрараданокобальтат-селективного электрода к роданид-ионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2014. – Т. 69, №1. – С. 35–39. DOI: 10.7868/S0044450214010137.

7. Влияние природы четвертичной аммониевой соли и пластификатора на селективность и нижний предел обнаружения электродами, обратимыми к двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науок. – 2014. – №2. – С.14–18.

8. Матвейчук, Ю.В. Роданидные комплексы *d*-металлов: изучение водных растворов методами УФ-, видимой и ИК-спектрометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Ясинецкий // Журн. неорг. химии.– 2015. – Т. 60, № 1. – С. 106–111. DOI: 10.7868/S0044457X15010079.

9. Рахманько, Е.М. Влияние строения роданидных комплексов *d*-металлов на селективность тетрараданокобальтат- и тетрараданоцинкат-селективных электродов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2015.

- Т. 70, № 2. – С. 161–168. DOI: 10.7868/S0044450215020140.
10. Оксалатселективный электрод и его применение в анализе / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Журн. аналит. химии. – 2015. – Т. 70, № 7. – С. 758–763. DOI: 10.7868/S0044450215070130.
11. Рахманько, Е.М. Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук // Методы и объекты хим. анализа. – 2015. – Т. 10, № 2. – С. 61–66. DOI: 10.17721/moca.2015.61-66.
12. Влияние нейтрального переносчика на функционирование оксалат- и сульфат-селективных электродов / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, Л.С. Станишевский, В.В. Ясинецкий // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науок. – 2015. – №2. – С.19–24.
13. Рахманько, Е.М. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59, № 1. – С. 9–13. DOI:10.6060/tcct.20165901.5160.
14. Матвейчук, Ю.В. Прямое потенциометрическое определение кобальта и цинка в пищевых продуктах и природных объектах с использованием ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей / Ю.В. Матвейчук // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науок. – 2016. – №1. – С. 33–38.
15. Матвейчук, Ю.В. Применение  $Zn(NCS)_4^{2-}$ - и  $Co(NCS)_4^{2-}$ -селективных электродов в анализе природных объектов и продуктов питания / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2016. – Т. 71, № 5. – С. 513–518. DOI: 10.7868/S0044450216030075.
- Matveichuk, Yu.V. Application of  $Zn(NCS)_4^{2-}$ - and  $Co(NCS)_4^{2-}$ -selective electrodes to the analysis of natural objects and foods / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // J. Anal. Chem. – 2016. – Vol. 71, № 5. – P. 490–495. DOI: 10.1134/S1061934816030059.
16. Матвейчук, Ю.В. Новые пленочные молибдат- и вольфрамат-селективные электроды на основе высших ЧАС с различной стерической доступностью

обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, В.В. Жилко // Методы и объекты хим. анализа. – 2017. – Т. 12, №1. – С. 24–30. DOI:10.17721/moca.2017.24-30.

17. Матвейчук, Ю.В. ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне pH / Ю.В. Матвейчук // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 1. – С. 56–63. DOI:10.6060/tcct.2017601.5335.

18. Матвейчук, Ю.В. Роданидные комплексы *d*-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и NH<sub>4</sub>Cl на способ координации ионов SCN<sup>−</sup> методом ИК-Фурье-спектрометрии / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Изв. высших учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 7. – С. 34–41. DOI:0.6060/tcct.2017607.5553.

19. Matveichuk, Yu.V. Influence of ZnCl<sub>2</sub> concentration on the selectivity of a Zn(NCS)<sub>4</sub><sup>2−</sup>-selective electrodes and its application for determination SCN<sup>−</sup> ions in industrial solutions / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // J. Chil. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 62, №2. – P. 3478–3482. DOI:10.4067/S0717-97072017000200011.

20. Молибдат-селективный электрод на основе высших четвертичных аммониевых солей / Е.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчук, А.Д. Копырин, Н.В. Потапкин // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науок. – 2017. – №2. – С. 44–50.

21. Matveichuk, Yu.V. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2−</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2−</sup>, S<sup>2−</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2−</sup> selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko // Anal. Chem. Lett. – 2017. – Vol. 7, №5. – P. 647–654. DOI:10.1080/22297928.2017.1395296.

22. Matveichuk, Yu.V. Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes / Yu.V. Matveichuk, E. M. Rakhman'ko // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2017. – Vol. 2, №1. – P. 35–40. DOI:10.18689/mjai-1000108.

23. Тетраграноцинкат- и тетрагранокобальтат-селективные электроды с низкими пределами обнаружения / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев, В.В. Жилко // Журн. Белор. гос. ун-та. Химия. – 2017. – № 2. – С. 78–84.

24. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы четвертичной аммониевой соли и

добавки нейтрального переносчика на аналитические характеристики сульфатселективных электродов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 4. – С. 289–297. DOI:10.7868/S0044450218040060.

25. Матвейчук, Ю.В. Карбонатселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей с повышенной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько, Е.Б. Окаев // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 7. – С. 536–544. DOI:10.7868/S0044450218070083.

26. Матвейчук, Ю.В. Высшие четвертичные аммониевые соли со стерически затрудненным обменным центром: применение в разработке ионселективных электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам металлов / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 12. – С. 922–933. DOI: 10.1134/S0044450218100055.

27. Matveichuk, Yu. Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu. Matveichuk, Ya. Akayeu, E. Rakhman'ko // Chem. Papers. – 2018. – Vol. 72, № 2. – P. 509–514. DOI:10.1007/s11696-017-0294-5.

28. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion / Yu. Matveichuk, E. Rakhman'ko, Ya. Akayeu, D. Stanishevskii // Chem. Papers. – 2018. – Vol. 72, № 3. – P. 731–739. DOI:10.1007/s11696-017-0320-7.

29. Matveichuk, Yu. Chemically modified (poly)vinyl chloride with built-in-neutral carrier function as a new material for ion selective electrodes / Yu. Matveichuk, E. Rakhman'ko, Ya. Akayeu // Chem. Papers. – 2018. – Vol. 72, № 5. – P. 1315–1323. DOI: 10.1007/s11696-017-0356-8.

30. Matveichuk, Yu.V. A new molybdate-selective electrode based on higher quaternary ammonium salts / Yu.V. Matveichuk // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2018. – Vol. 3, №1. – P. 68–72. DOI: 10.18689/mjai-1000113.

31. Matveichuk, Yu.V. New selenite selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu.V. Matveichuk // Anal. Chem. Lett. – 2018. – Vol. 8, № 4. – P. 428–

436. DOI:10.1080/22297928.2018.1465471.

32. Матвейчук, Ю.В. Лигандная функция ионоселективных электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта: причины возникновения, математическое описание и аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2019. – Т. 74, № 7. – С. 551–557. DOI: 10.1134/S0044450219050062.

33. Матвейчук, Ю.В. Нитрат-селективный электрод и его применение в анализе овощей и минеральных вод / Ю.В. Матвейчук // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Т. 62, № 9. – С. 20–26. DOI:10.6060/ivkkt.20196209.6004.

34. Матвейчук, Ю.В. Изучение гидратации и распределения трифторацетофенона и его производных в системе гексан-вода / Ю.В. Матвейчук // Журн. Белор. гос. ун-та. Химия. – 2019. – № 1. – С. 51–58.

35. Матвейчук, Ю.В. Обоснование выбора производных трифторацетофенона для изготовления мембран сульфат- и карбонат-селективных электродов / Ю.В. Матвейчук // Журн. аналит. химии. – 2019. – Т. 74, № 8. – С. 606–612. DOI: 10.1134/S0044450219080127.

36. Матвейчук, Ю.В. Пикриновая кислота: ее экстракционная очистка от динитрофенолов и аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науки. – 2019. – Т. 55, №1. – С. 46–52.

37. Матвейчук, Ю.В. Селенат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически доступным обменным центром / Ю.В. Матвейчук // Вопросы химии и хим. технологии. – 2019. – №4. – Р. 80–88. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-80-88.

38. Матвейчук, Ю.В. Влияние природы пластификатора на характеристики ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам / Ю.В. Матвейчук // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63, № 1. – С. 18–22. DOI:10.6060/ivkkt.20206301.6019.

39. Матвейчук, Ю.В. Тиоцианат-селективный электрод и его аналитическое применение / Ю.В. Матвейчук // Журн. аналит. химии. – 2020. – Т. 75, № 5. – С. 458–465. DOI: 10.31857/S004445022005014X.

40. Матвейчук, Ю.В. Анионообменная экстракция двухзарядных анионов высшими четвертичными аммониевыми солями с различной стерической доступностью обменного центра / Ю.В. Матвейчук, Д.В. Станишевский // Журн. аналит. химии. – 2020. – Т. 75, № 6. – С. 496–501.

DOI: 10.31857/S0044450220040106.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:**

**Кирсанова Дмитрия Олеговича**, доктора химических наук, профессора кафедры аналитической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

В качестве замечаний отмечено следующее:

1) В тексте диссертации на стр. 15 в качестве одного из недостатков имеющихся 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 по полгода. То же касается большого времени отклика – для ИСЭ на основе этих коммерчески доступных ионофоров  $t_{95}$  в большинстве случаев составляет порядка 30 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 pH, 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 pH на уровне  $3,2 \pm 0,1$  с помощью ортофосфорной кислоты (такой же pH поддерживали и в растворах мешающих ионов, за исключением раствора оксалата калия, в котором создавали pH 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 мембранными 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 мембранны? В этом варианте лиганд становится одним из основных по массе компонентов мембранны 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.

**Кучменко Татьяны Анатольевны**, доктора химических наук, профессора, профессора РАН, заведующего кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

В качестве замечаний отмечено следующее:

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?

**Казанцева Олега Анатольевича**, доктора химических наук, профессора, заместителя директора по научной работе, заведующего кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева.

В качестве замечаний отмечено следующее:

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.

**Суханова Павла Тихоновича**, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий». В качестве замечаний отмечено следующее: опечатки в тексте автореферата, отсутствие марки и фирмы изготовителя приборов, на которых выполнен эксперимент.

**Ведягина Алексея Анатольевича**, доктора химических наук, доцента, заместителя директора по научной работе, заведующего отделом материаловедения и функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В таблице 10 представлены выборочные данные по определению ионов в реальных объектах. К сожалению, какие-либо комментарии в части сопоставления полученных замечаний с данными референтных методов в автореферате отсутствуют.

2. Формулировка вывода 3 выглядит не полной: «Взаимосвязь между ... на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности...». Складывается ощущение, что часть предложения пропущена.

3. В автореферате имеются пунктуационные ошибки, опечатки и несогласованные предложения. В частности, на стр. 12 «Во-первых, изучена молекулярной экстракции...»; стр. 19 «В пятой главе ... основное вниманиеделено изучению влияния стерической доступности ... на ПО и селективность для тех же электродов, что описаны в главе пять»; т.д.

**Шадыро Олега Иосифовича**, доктора химических наук, профессора,

заведующего кафедрой радиационной химии и химико-фармацевтических технологий Белорусского государственного университета. В качестве замечаний отмечено следующее: отдельные замечания по поводу опечаток и пунктуации.

**Рахманова Сергея Кимовича**, члена-корреспондента НАН Беларуси, доктора химических наук, профессора, председателя научно-технического совета ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС». Отзыв без замечаний.

**Цыганова Александра Риммовича**, академика РАН, академика НАН Беларуси, д.с.-х.н., к.х.н., профессора, первого проректора Белорусского государственного технологического университета. Отзыв без замечаний.

**Турабджанова Садритдина Махаматдиновича**, доктора технических наук, профессора, ректора Ташкентского государственного технического университета и **Маниanova Улугбека Васиковича**, доктора технических наук, профессора, ректора Ташкентского государственного технического университета. Отзыв без замечаний.

**Иванова Александра Вадимовича**, доктора химических наук, заведующего лабораторией аналитической химии и методов разделения федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова»

В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Название работы выглядит излишне подробным, содержащим много уточняющих подробностей, что искусственно «сужает» тему диссертации – обычно докторские диссертации озаглавливают более общими названиями, отражающими новое научное направление в целом;

2. Рис.8 в автореферате – электродные функции  $\text{SeO}_3^{2-}$  - селективных электродов – малоинформативен, кривые во многом совпадают. Для лучшей интерпретации этот результат можно было представить в виде таблицы.

Все отзывы положительные и их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям в Постановлении Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. «Положение о порядке присуждения ученых степеней»).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.**

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- разработана концепция по управлению селективностью и чувствительностью ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам различной природы, главным образом, через направленное варьирование стерической доступностью обменного центра ЧАС, а также посредством оптимизации состава мембран по пластификатору и сольватирующему добавке;
- предложено ионоселективные электроды, обратимые к различным по природе и размеру анионам ( $Zn(NCS)_4^{2-}$ ,  $Co(NCS)_4^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $SeO_3^{2-}$ ) на основе новых четвертичных аммониевых солей ЧАС с существенно различающейся стерической доступностью, а также мембранный материал, сочетающий в себе функции полимерной матрицы и сольватирующей добавки, – поливинилхлорида, модифицированного *n*-трифторацетилбензоатными фрагментами, для существенного увеличения времени жизни; предложено описание лигандной функции для  $Zn(NCS)_4^{2-}$ - и  $Co(NCS)_4^{2-}$ -селективных электродов особенно при создании фоновой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  или  $Co^{2+}$  1,0 моль/л и более, что проявилось в достижении наклона тиоцианатной функции 120–125 мВ, и, главное, антигофмейстеровской селективности в присутствии мешающих перхлорат-ионов;

- доказана взаимосвязь между способом координации ионов  $\text{SCN}^-$  с катионами  $d$ -металлов и селективностью электродов, обратимых к  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , а также взаимное влияние размера двухзарядного иона, с одной стороны, и стерической доступности обменного центра, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, с другой стороны, на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности к мешающим хлорид-, бромид-, нитрат-ионам в ряду  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} \approx \text{SO}_3^{2-} - \text{S}^{2-}$ ;

- введены понятия бутиленовых и оксиэтильных спейсеров в составе четвертичных аммониевых солей; введены новые представления о взаимосвязи между способом координации ионов  $\text{SCN}^-$  с катионами  $d$ -металлов и селективностью электродов, обратимых к  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , и о взаимосвязи между размером двухзарядного иона и стерической доступностью обменного центра на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности в ряду  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} \approx \text{SO}_3^{2-} - \text{S}^{2-}$ .

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- доказано влияние длины трех алкильных радикалов при обменном центре ЧАС на аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к большим по размеру ионам  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ ,  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ : в ряду радикалов  $\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_9\text{H}_{18}-\text{C}_{12}\text{H}_{23}-\text{C}_{16}\text{H}_{31}-\text{C}_{18}\text{H}_{35}$  происходит уменьшение пределов обнаружения и улучшение селективности, а также влияние пространственной удаленности ароматического и обменного фрагментов в триметильной ЧАС, достигнутой путем введения в структуру ионообменников бутиленового или оксиэтильных спейсеров, на селективность и предел обнаружения для ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру гидрофильным ионам  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  в отсутствие в мембранах гептилового эфира *n*-ТФАБК и при его введении;

- применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных экспериментальных методов исследования:

1. спектроскопические методы (атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-, видимая, УФ-спектрометрия, ЯМР  $^1\text{H}$

спектрометрия);

2. электрохимический метод – потенциометрия (ионометрия);
3. рентгенографический метод – рентгеновская дифрактометрия;
4. хроматографический метод – хромато-масс-спектрометрия;
5. химические методы (титриметрия, гравиметрия).

- изложены сведения об ионоселективных электродах, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам, которые необходимы для развития ионометрического метода анализа и разработки или совершенствования электрохимических сенсоров;

- раскрыто влияние стерической доступности обменного центра на селективность и предел обнаружения электродов, обратимых к ионам  $Zn(NCS)_4^{2-}$ ,  $Co(NCS)_4^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $SeO_3^{2-}$ , при введении в состав мембран сольватирующей добавки (гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты), так и при ее отсутствии;

- изучена взаимосвязь между способом координации ионов  $SCN^-$  с катионами *d*-металлов и селективностью электродов, обратимых к  $Zn(NCS)_4^{2-}$  и  $Co(NCS)_4^{2-}$ ; взаимное влияние размера двухзарядного иона, с одной стороны, и стерической доступности обменного центра, пространственной удаленностью ароматического и обменного фрагментов, с другой стороны, на уменьшение предела обнаружения и увеличение селективности к мешающим хлорид-, бромид-, нитрат-ионам в ряду  $S_2O_3^{2-} - SO_4^{2-} \approx SO_3^{2-} - S^{2-}$ ; лигандная функция для  $Zn(NCS)_4^{2-}$ - и  $Co(NCS)_4^{2-}$ -селективных электродов;

- проведена модернизация представлений о влиянии стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на аналитические характеристики электродов, а также о новых подходах к направленному изменению их структуры.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- разработаны методики определения селена (в виде сelenат-ионов),

сульфат-, сульфит-, карбонат- (гидрокарбонат-), ионов цинка, кобальта в пищевых продуктах, водах различного происхождения, отходах химических производств, сырье, почве, тиоцианат-ионов – в слюне, технологическом растворе, которые не требуют дорогостоящего оборудования и расходных материалов, позволяют проводить определения на уровне предельно допустимых концентраций и не требуют сложной и длительной пробоподготовки, что может быть использовано в аналитических пищевых, химических лабораториях, в экологическом мониторинге и др.;

- определены оптимальные составы мембран для электродов, обратимых к различным по природе и размеру неорганическим анионам ( $Zn(NCS)_4^{2-}$ ,  $Co(NCS)_4^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $SeO_3^{2-}$ ), коэффициенты селективности и пределы обнаружения, рабочие диапазоны рН, величины наклонов электродных функций, время жизни для каждого сенсора;

- создана система практических рекомендаций по выбору четвертичной аммониевой соли, пластификатора, сольватирующей добавки для изготовления мембран ионоселективных электродов, проведению очистки четвертичных аммониевых солей от примесей аминного характера;

- представлены данные, необходимые для оптимизации состава мембран ионоселективных электродов при их изготовлении и применении в анализе реальных объектов.

#### **Оценка достоверности результатов исследований выявила:**

- для экспериментальных работ совпадение полученных результатов с результатами независимых современных физико-химических методов (атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-, видимая, УФ-спектрометрия, ЯМР  $^1H$  спектрометрия, капиллярный электрофорез, электронная микроскопия, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, рентгеновская дифрактометрия, потенциометрия (ионометрия)) или химических – (титриметрия и гравиметрия), а также с лабораторными и опытно-промышленными испытаниями;

- теория согласуется с опубликованными экспериментальными данными отечественных и зарубежных авторов по теме диссертации, а результаты – с данными современной химической литературы, с профильными журналами стран СНГ и международных изданий, индексируемых в Scopus или Web of Science; приведенные теоретические заключения основаны на достижениях ионометрии, химии комплексных соединений, спектрометрии и достоверно установленных экспериментальных фактах;

- идея базируется на анализе литературных данных, посвященных мембранным сенсорам, обратимым к двухзарядным неорганическим анионам;

- использованы современные научные представления о получении, очистке и применении четвертичных аммониевых солей, модифицированного поливинилхлорида, способе координации тиоцианат-ионов с катионами *d*-металлов, основанные на анализе данных отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации;

- установлено, что наблюдается хорошая корреляция между теоретическими заключениями и полученными экспериментальными данными;

- использованы современные референтные методы такие как атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-, видимая, УФ-спектрометрия, ЯМР  $^1\text{H}$  спектрометрия, капиллярный электрофорез, электронная микроскопия, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, рентгеновская дифрактометрия, титриметрия и гравиметрия.

**Личный вклад соискателя состоит в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации результатов, формулировке основных выводов, подготовке публикаций и описании изобретений, руководстве и выполнении ГПНИ, хозяйственного договора, проведении опытно-промышленных и лабораторных испытаний методик и их использовании в учебном процессе. Обсуждение и разработка методологии исследований, постановка цели и задач работы, обсуждение результатов проводились совместно с научным консультантом д.х.н., проф. Рахманько Е.М. Диссертант принимал личное участие в апробации результатов исследования на**

конференциях различного уровня.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов.**

**В ходе защиты диссертации были заданы вопросы и высказаны критические замечания относительно правомерности использования ряда англоязычных по происхождению терминов, особенностей используемых моделей для описания процессов с использованием разработанных электродов, соответствии использованных методик и определений содержащимся в действующих ГОСТах, причин публикации результатов работы преимущественно в российских переводных изданиях, включенных в Перечень ВАК, уточнения вклада в область исследований.**

**Соискатель Матвейчук Ю.В. согласилась с критическими замечаниями в отношении допущенных неточностей формулировок, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию, основанную на лично проведенном анализе наиболее актуальной научной периодики по представляемому направлению исследований, современной принятой в мировой науке терминологии и фундаментальных основ близлежащих отраслей химической науки.**

На заседании 23 сентября 2021 г диссертационный совет принял решение за научно-обоснованную разработку новых мембран для ионоселективных электродов на основе четвертичных аммониевых солей, позволяющих существенно снизить предел обнаружения по ряду ионов и повысить время жизни мембран, и успешное внедрение указанных новых технологических решений в производственные процессы пищевой, металлургической промышленности и экологический мониторинг присудить Матвейчук Ю.В. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человека, из них 6 докторов наук (по специальности 1.4.2 – аналитическая химия), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 16, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель  
диссертационного совета 24.2.340.04  
д.х.н., профессор

Князев Александр Владимирович



*Князев*

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.340.04  
к.х.н.

Буланов Евгений Николаевич

*Буланов*

23 сентября 2021 г.