

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и цифровому развитию
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

д.ф.-м.н., проф.  Короновский Алексей Александрович
«1» июля 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации 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», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

02.00.02 – Аналитическая химия

Проблемы определения кислородсодержащих неорганических анионов **актуальны** для эколого-аналитического контроля, в пищевых продуктах, водах различного происхождения, почве, биосредах. Целью диссертационного исследования Матвейчук Ю.В. является разработка ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам, на основе высших четвертичных аммониевых солей с различными стерической доступностью обменного центра и установление закономерностей влияния компонентов мембран на их аналитические характеристики.

Потенциометрические определения обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами анализа, прежде всего хроматографическими, благодаря экспрессности и простоте определения, а также возможности контроля содержания неорганических катионов и анионов в широком концентрационном интервале. Расширение перечня кислородсодержащих анионов и объектов контроля их содержания ставит задачу совершенствования состава мембран потенциометрических сенсоров, улучшения их селективности. В этом плане тема диссертации Матвейчук Ю.В., связанная с применением в составе мембран сенсоров, чувствительных к двухзарядным анионам, высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра, расширением сферы их применения за счет специально подобранных способов пробоподготовки является актуальной, научно и практически значимой.

Работа обладает несомненной научной новизной, которая связана с установлением закономерностей влияния природы ЧАС на электроаналитические и селективные свойства электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным

анионам. В работе применен новый материал – модифицированный п-трифторацетилбензоатными фрагментами, сочетающего функции полимерной матрицы и нейтрального переносчика, показано влияние размера двухзарядного аниона на селективность и НПО соответствующих электродов. Научная новизна исследования подтверждается 2 патентами. Получены интересные результаты по моделированию состава мембран ИСЭ, чувствительных к различным кислородсодержащим анионам. Показано влияние ЧАС и нейтральных переносчиков на селективность и НПО анионов.

Практическая значимость исследования подтверждена многочисленными примерами использования разработанных электродов в различных лабораториях, учебном процессе БГУ. Разработаны методики определения ряда кислородсодержащих анионов в пищевых продуктах, почве, тиоцианат-ионов в слюне. Предложены методики очистки пикриновой кислоты от динитрофенолов, новых ЧАС. Заслуживает внимание получение и применение нового мембранныго материала модифицированного поливинилхлоридом, позволяющего увеличить срок эксплуатации электродов. Следует подчеркнуть, что многие методики внедрены в аналитические пищевые лаборатории, лаборатории контроля качества сырья и т.д.

Для проведения исследований в работе использованы различные методы, надежность которых не вызывает сомнений: потенциометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-спектрометрия, УФ- и видимая спектрометрия, ЯМР ^1H -спектрометрия, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, капиллярный электрофорез, титриметрия и гравиметрия. Полученные экспериментальные данные обрабатывались различными хемометрическими методами, что позволяет сделать вывод о достоверности полученных экспериментальных данных.

Диссертация Ю.В. Матвейчук написана хорошим литературным языком, изложена на 317 стр. компьютерной верстки, включает 6 глав, 75 рисунков, 85 таблиц, 8 приложений. В списке библиографических источников 308 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов, в т.ч. публикаций автора-76.

В обзоре литературы представлены систематизированные данные по физико-химическим методам количественного определения $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, S^{2-} , CO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} и по разработке пленочных ионоселективных электродов, обратимых к цинку(II), кобальту (II) и ряду кислородсодержащих анионов. Приведены аналитические характеристики описанных в литературе сенсоров и указаны их недостатки.

Рассмотрены литературные данные по используемым ранее четвертичных аммониевых солей для разработки цинк и кобальт-селективных электродов, сульфат-ИСЭ, особенности ионной ассоциации анионов с высшими ЧАС и пути управления селективностью ИСЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей. Приведён краткий обзор мировых разработок ионоселективных электродов по исследуемым в диссертационной работе анионам. Данные табулированы, что

позволяет критически оценить электроаналитические характеристики и селективность обсуждаемых ИСЭ.

Рассматривая обзор в целом, необходимо отметить большую работу, проделанную автором, по систематизации обширного материала и выявления тенденций развития и совершенствования мембранных технологий для решения сложных аналитических задач. Хотелось бы также отметить обобщение представленных данных в виде отдельных таблиц и краткого резюме, что значительно облегчает ориентирование в значительном по объему обзору литературных данных.

В главе 2 «Методологические аспекты исследования» представлены методики экстракционно-фотометрического определения основного вещества в высших ЧАС. Глава содержит подробное описание способов получения электродноактивных веществ, электродов на их основе, методики изучения аналитических характеристик ИСЭ, референтные методы определения цинка, кобальта, тиоцианат, сульфит, сульфат, сelenат и гидрокарбонат -ионов в реальных объектах, аппаратура.

Собственные результаты Ю.В. Матвейчук изложены в главах 3-6. В главе 3 «Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей со стерически затрудненным обменным центром, обратимые к тиоцианатным комплексам цинка и кобальта» показано на основании коэффициентов распределения автором обоснован выбор пластификатора, обеспечивающего низкий предел обнаружения, и показано, что наибольшее средство тиоцианатные комплексы кобальта(II) и цинка(II) проявляют к дибутилфталату, наименьшее к 1-бромнафталину. Обоснован выбор оптимальной фоновой концентрации тиоцианат-ионов. Автором подробно изучено влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС для цинк-и кобальт- селективных электродов, дано объяснение снижение их НПО в ряду исследуемых ЧАС, что связано с особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами.

Диссертантом установлены условия селективного определения цинка и кобальта при совместном присутствии при варьировании концентрации фонового электролита – тиоцианата калия. Автор на основе ИК-спектрометрических данных теоретически обосновывает наблюдаемые эффекты, связанные с различным способом координации тиоцианат ионов.

Приводятся данные по лигандной функции электродов на основе $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ и $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ, для разработки которых апробирован ряд ЧАС, бромиды R-диметиоктиламмония, R-триоктиламмония, R-диоктиламмония и другие ЭАВ. Выявлены наиболее эффективные ЧАС, определены коэффициенты селективности по отношению к перхлорат-, хлорид-, бромид-, сульфат-, гидрокарбонат-, нитрат-ионам.

Глава 4 посвящена изучению влияния стерической доступности обменного центра на селективность и НПО электродов, чувствительных к 10 кислородсодержащих анионам и сульфид-иону. Оценены коэффициенты потенциометрической селективности и показано их уменьшение по мере улучшения стерической доступности обменного центра (кроме $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ иона).

Автором делается очень важные заключение о влиянии размера двухзарядного аниона на НПО и селективность сенсоров. Показано, что для всех разработанных электродов угловые коэффициенты электродных функций имеют значения 25-30 мВ/рС. Приводятся оптимальные ЧАС для SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -селективных электродов и их НПО.

В главе 5 рассматриваются те же закономерности при введении в мембранные электродов 6 нейтральных переносчиков- оптимальный гептиловый эфир п-трифторацетилбензойной кислоты. Методами УФ-спектрометрии, ЯМР ^1H и хроматографии изучено распределение производных ТФАФ в системе гексан-вода и их гидратация. Показано влияние кислотности среды на состояние нейтральных переносчиков (их гидратных и не гидратных форм). Результаты изучения эффекта сферической доступности обменного центра ЧАС при введении в мембранные электродов оптимального нейтрального переносчика – гептилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты показали уменьшение $K_{\text{pot}}(i/j)$ и НПО по мере улучшения стерической доступности обменного центра.

Заслуживают внимание представленные в главе 5 данные по коэффициентам потенциометрической селективности для ряда электродов, мембранных которых содержали нейтральный переносчик и без него. Проведенные исследования показали, что в присутствии в мемbrane НП происходит нивелирование эффектов улучшения селективности и уменьшение НПО. Автор объясняет этот эффект образованием контактных ионных пар, сольватацией анионов, увеличением стерической доступности обменного центра ЧАС.

Важными результатами, представленными в главе 5, являются доказательства различия в сроках эксплуатации электродов, содержащих нейтральный переносчик (для MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} - 10 дней, SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} - 3 недели) и без него (несколько месяцев). Эти результаты подтверждены ИК-спектрометрическими исследованиями, доказывающими, что сольватация кислородсодержащих анионов происходит за счет взаимодействия с карбонильным углеродом ГЭ п-ТФА БК.

В главе 6 «Применение разработанных ионоселективных электродов в анализе реальных объектов» рассматриваются аналитические характеристики разработанных ИСЭ. Приведена обобщающая таблица по аналитическим характеристикам всех разработанных ИСЭ, данные по их применению в анализе различных объектов (минеральной воде, сухофруктах, орехах, пищевых продуктах, водопроводной воде, почве, отходах различных производств и т.д.) Правильность определения подтверждается референтными методами анализа. Приводится пробоподготовка анализируемых объектов, таблица с результатами определения ионов в различных объектах.

Следует отметить оригинальные исследования с применением нового мембранных материала – поливинилхлорида, модифицированного п-трифторацетилбензоатными фрагментами, что приводит к увеличению срока эксплуатации электродов.

Характеризуя работу в целом, необходимо отметить комплексный характер исследования, объединенного как традиционную потенциометрию, так и подходы

независимых физико-химических методов(ИК-спектрометрию, хроматографию и т.д.). Это позволяет не просто установить рабочие параметры изготовленных мембран и измерения с помощью предлагаемых ионоселективных электродов, но выявить закономерности влияния стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей на селективность и нижний предел обнаружения двухзарядных анионов.

Диссертация Матвейчук Ю.В. вносит значительный вклад в развитие теории и практики потенциометрических способов определения сложных кислородосодержащих анионов.

К работе имеются некоторые замечания непринципиального характера.

1) Автор не поясняет, как проводилось модифицирование поливинилхлорида и на чем основано увеличение срока службы электродов.

2) Каковы величины $K_{уст}$ тиоцианальных компонентов Zn и Co? Играет ли это роль в величине НПО? В чем заключается взаимосвязь между способами координации тиоцианат-ионов с катионами d-металлов?

3) Как изменяется угловой коэффициент электродных функций в присутствии различных концентраций KSCN? Какова растворимость KSCN?

4) На основе данных по влиянию стерической доступности обменного центра ЧАС на НПО и селективность электродов автор не объясняет, как выбрать оптимальный ЧАС для конкретного аниона.

5) Не прописаны закономерности выбора оптимальных электродноактивных компонентов мембран, не рассмотрены механизмы функционирования, лимитирующие стадии процессов, не показано с чем связаны ряды НПО и ЧАС.

6) В чём заключаются закономерности влияния компонентов мембран на их аналитические характеристики?

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку рецензируемой работы. Полученные в ней результаты могут найти применение и развитие в научных и учебных центрах, работающих в области сенсорных технологий – в Санкт-Петербургском, Московском, Казанском, Саратовском государственных университетах, ГЕОХИ РАН, Уральском государственном экономическом университете и др., в экоаналитических, пищевых лабораториях.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует указанной специальности. Основным результатом работы изложены в 2 монографиях, 37 статьях в профильных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента, 2 учебных пособиях и прошли апробацию на многочисленных Международных и Всероссийских конференциях, что подтверждает достоверность полученных автором результатов.

Таким образом, диссертационная работа Юлии Владимировны Матвейчук, направленная на разработку ионоселективных электродов на основе четвертичных аммониевых солей, чувствительных к двухзарядным анионам, по актуальности решаемой проблемы, объему проведённых исследований, уровню их обсуждения и научной значимости соответствует требованиям 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, как работа, совокупность теоретических положений которой можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, имеющее существенное значение в развитии теории и практики потенциометрии, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия), профессором Кулапиной Еленой Григорьевной.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры аналитической химии и химической экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (протокол № 13 от 30 июня 2021 г.).

Зав. кафедрой аналитической химии
и химической экологии ФГБОУ ВО
«СГУ имени Н.Г. Чернышевского», д.х.н.

Т.Ю.
Русанова

Т.Ю. Русанова

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия), доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии. Тел. +7(8452)51-64-11, E-mail: tatyanyarys@yandex.ru.

Сайт организации: <http://www.sgu.ru/>

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д.83, корп. 1, Институт химии СГУ. Телефон: +7(8452)51-69-60.

