

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности

Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский)

федеральный университет»



Д.К.Нургалиев

2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Ржевской Александры Вячеславовны

«Твердотельные анионселективные электроды на основе ионных жидкостей»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность работы. Потенциометрические сенсоры сохраняют большое значение в анализе различных объектов в силу их несомненных достоинств, к числу которых относятся простота исполнения, бестоковый режим измерения, универсальность базовых принципов генерирования сигнала, невысокая стоимость и распространенность измерительного оборудования. Все указанные преимущества особенно значимы в системе внелабораторного контроля при отсутствии доступа к более чувствительным, но сложным и капризным в эксплуатации спектральным методам анализа. Немаловажным представляется также, что теория потенциометрических измерений состава электролитов во многом перекрывается с другими востребованными областями химии и химических технологий, к которым относятся проблемы массопереноса в тонких полимерных пленках, оценка гидрофильно-гидрофобных свойств аналитов, мембранные технологии разделения и др. В результате потенциометрические методы анализа уже в течение многих десятилетий сохраняют актуальность и остаются объектом активных исследований химиков-аналитиков. В настоящее время подобные исследования смещаются в сторону расширения материальной базы потенциометрических сенсоров, концентрируясь на поиске новых ионофоров и вспомогательных материалов, призванных улучшить операционные и аналитические характеристики сенсоров. К числу таковых относятся ионные жидкости (ИЖ) – органические солеподобные соединения с температурой плавления до 100°C. Они рассматриваются как альтернатива более сложным матричным системам мембранных ионоселективных электродов, обеспечивающих в силу особенностей строения простоту изготовления сенсоров и возможности варьирования их характеристик.

Вышесказанное определяет актуальность диссертации А.В.Ржевской, посвященной твердотельным анионселективным ИСЭ на основе ионных жидкостей.

Диссертационная работа А.В.Ржевской изложена на 157 страницах компьютерной верстки, содержит 51 рисунок и 28 таблиц. В списке цитируемой литературы – библиографические описания 170 источников российских и зарубежных авторов. Диссертация имеет традиционное строение, состоит из введения, обзора литературы, 5 глав экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Введение содержит общее обоснование актуальности выбранной темы исследования, формулирует положения, составляющие его научную новизну и практическую ценность, а также положения, выносимые на защиту. Приведено общее описание структуры диссертации и сведения о ее апробации.

Обзор литературы содержит чрезвычайно подробное описание ИЖ, начиная от состава и заканчивая аналитическим применением. С одной стороны, это оправдано тем, что использование ИЖ составляет один из основных элементов научной новизны проведенного исследования, но с другой, значительная часть приведенного описания, в частности, физико-химических характеристик, в последующем обсуждении собственных результатов никак не используется и, по-видимому, могла бы быть существенно сокращена. С точки зрения обоснования выбранной темы исследования и научной новизны полученных результатов наиболее важны разделы обзора литературы, посвященные применению ИЖ в потенциометрии и твердотельным потенциометрическим сенсорам. Следует особо отметить тщательное описание аналитических характеристик сенсоров и внимание, уделенное технологическим аспектам их изготовления, особенно применению технологии трафаретной печати и введению в состав слоя материалов с электронно-ионной проводимостью, таких как производные электропроводящих полимеров и графен. Обзор завершается обобщением информации по потенциометрическому определению анионов и мультисенсорным системам.

Характеризуя обзор литературы в целом, следует отметить, что, несмотря на некоторую рыхлость и избыточность, он адекватно отражает современные тенденции развития потенциометрии в областях, отмеченных как тема исследования. Приведенный фактический материал по характеристикам ИСЭ позволяет в дальнейшем провести оценку новизны полученных результатов и преимуществ разработанных электродов по сравнению с существующими аналогами.

Экспериментальная часть содержит описание ИЖ, ионофоров, вспомогательных компонентов и аналитов, использованных в работе, а также методики изготовления мембран и проведения измерений. Степень подробности изложенного позволяет сделать заключение о надежности полученных результатов и обоснованности проведенного исследования и выводов, сделанных на его основе.

Далее приводится описание собственных экспериментальных результатов диссертанта, разделенное на несколько частей в соответствии с объектом анализа и конструктивными особенностями ИСЭ (массивов сенсоров).

Автор последовательно варьирует природу катиона и аниона ИЖ, устанавливая наличие или отсутствие электродной функции на катионы и анионы как следствие относительной гидрофобности компонентов ИСЭ. В тех случаях, когда высокая гидрофобность препятствует проявлению ионообменных свойств, используются добавки, такие как йодид фталоцианинового комплекса кобальта. В этом случае ИЖ играет роль пластификатора и матричного компонента поверхностного слоя, обеспечивая контакт ионофора с токосъемником. Твердотельный сенсор на основе печатного электрода демонстрировал лучшие аналитические характеристики определения йодид-ионов по сравнению с традиционным мембранным электродом с внутренним раствором сравнения.

Электроды на основе четвертичных солей аммония и лауроилсаркозината нашли применение в определении 4-нитрофенола и ряда аминокислот. В отличие от определения йодида, влияние посторонних анионов описывается рядом Гофмейстера, что указывает на ионообменный механизм взаимодействия ИЖ и фенолята. Аналогичным образом были протестированы фенилаланин, триптофан и глицин, однако для них получение устойчивого отклика связано с включением в состав мембраны ионов меди (II). Интересна попытка совмещения двух ИЖ в составе планарного сенсора, одна из которых удерживает ионы меди в поверхностном слое, а другая, содержащая бромид-анионы, выступает в качестве матрицы.

Наконец, третий тип ИСЭ связан с использованием галогенидов 1,3-дигексадецилимидазолия, проявляющих анионную функцию на анион ИЖ. Поскольку ранее они в составе ИСЭ описаны не были, исследования начинаются с оценки растворимости ИЖ в воде – стадии обязательной, но, наверное, достойной меньшего места в работе в силу своего вспомогательного значения. В результате контроля состава поверхностного слоя, условий предварительного кондиционирования и других факторов технологического свойства А.В.Ржевской удалось получить высокостабильный и высокоселективный ИСЭ на бромид-ионы, выгодно отличающийся от существующих аналогов, включая коммерческие образцы, сравнение которых приведено в обзоре литературы. Следует особо отметить включение в состав поверхностного слоя восстановленного оксида графена, присутствие которого снизило предел обнаружения бромида почти на порядок и расширило область линейности градуировочного графика в области малых концентраций бромид-ионов.

Сходные процедуры оптимизации состава и контроля селективности были проведены с ИСЭ на основе ИЖ с тем же катионом и хлоридом, йодидом и тиоцианатом в качестве противоионов. Разработанные твердотельные сенсоры на основе ИЖ прошли апроба-

цию на примере решения ряда конкретных задач аналитической химии – определения бромидов в красном вине, тиоцианата в слюне курящего, йодида в лекарственных формах.

Заключительная часть исследования посвящена использованию мультисенсорных систем для решения более сложных задач, связанных с построением многомерных калибровок или нечисловой классификацией объектов контроля. Для определения неорганических анионов автор использовал четыре ИСЭ на основе ИЖ, обладающих перекрестной селективностью, с последующим расчетом многопараметровых калибровок по результатам измерений стандартных растворов в рамках линейной модели. Полученные результаты позволили выделить наиболее подходящие ИСЭ для включения в массивы сенсоров, а также показать принципиальную возможность установления производителя и торговой марки минеральных вод.

Характеризуя диссертационную работу А.В.Ржевской в целом, следует отметить, что это большое методически выверенное исследование, в котором для решения поставленной задачи используется широкий инструментарий методов и подходов потенциометрии, органической и физической химии, а также химии новых материалов. Автор грамотно и корректно приводит результаты применения порошковой дифрактометрии и рамановской спектроскопии для обоснования выводов о природе компонентов поверхностного слоя сенсоров. Для ранее не исследованных ИЖ установлены параметры растворимости. Подробно обсуждаются вопросы селективности сигнала в связи с факторами, определяющими механизм его формирования. Особо хочется отметить внимание к «мелочам», знакомым тем, кто работает с твердотельными сенсорами, но часто опускаемым в статьях – это влияние токоъемника, сопоставление характеристик планарных электродов и ИСЭ типа «покрытая проволока». обстоятельно и честно рассматриваются операционные характеристики сенсоров, в том числе, время жизни и стабильность сигнала, что немаловажно для практического применения разработанных ИСЭ.

Несомненна *научная новизна* исследования, связанная с применением широкого спектра ранее не исследованных ИЖ как основного компонента твердотельных потенциометрических сенсоров. Это позволило предложить новые высокочувствительные способы определения галогенид-анионов, а также решать задачи нечисловой классификации объектов контроля (установление торговой марки и производителя вод). Автор также показал перспективность совмещения ИЖ с дополнительными компонентами, влияющими на обратимость электронного переноса в переходном слое, такими как фталоцианиновый комплекс кобальта и восстановленный оксид графена. Следует приветствовать данное направление, которое, хотелось бы верить, еще получит адекватное развитие в данной научной группе. Пример определения тиоцианата в слюне курящего ясно показывает потенциальное поле применения сенсоров в биомедицинских исследованиях. Говоря о *практическом значении* исследования, помимо собственно методик изготовления ИСЭ

следует также отметить их перспективы в гидрохимическом анализе и контроле продуктов питания. Все вышесказанное позволяет говорить о *большой научной и практической значимости* проведенного исследования.

Несмотря на общее положительное впечатление о работе, к ней имеется ряд замечаний не принципиального характера.

1. Как уже отмечалось выше, автор весьма обстоятельно и последовательно подходит к характеристике новых разработанных ИСЭ. Вместе с тем, им не приводятся данные о динамическом отклике сенсора и обратимости сигнала в серии измерений с чередующимися концентрациями потенциалоопределяющих ионов. Также большинство описаний калибровочных графиков в стандартных однокомпонентных растворах не содержат сведений о погрешности измерения сигнала – индивидуального сенсора и в серии сенсоров.

2. В работе приводится довольно много отрицательных результатов экспериментов, когда использование тех или иных ИЖ не приводило к устойчивому отклику на аналиты. Оставляя это на усмотрение автора, отметим, что с учетом большого объема проделанной работы такой подход утяжеляет рассмотрение диссертации и субъективно несколько снижает оценку успешных экспериментов. На наш взгляд, такого рода описание можно было бы опустить, указав лишь на наличие отрицательных результатов.

3. Автор приводит достаточно большой объем общих сведений о формировании массивов сенсоров, требованиях к параметрам перекрестной селективности сенсоров, сущности метода МГК – их более логично было бы видеть в обзоре литературы. Кроме того, часть заключений требует корректировки. Так, в рамках линейной модели увеличение числа сенсоров в общем случае не приводит к улучшению результатов классификации / калибровки. Число уравнений должно равняться числу переменных, иначе возникнут проблемы множественности решений и переобучения. По той же причине следует проверять нормальный характер распределения данных и закоррелированность сигналов отдельных сенсоров массива. Не вполне понятно, как автор «боролся» с небольшим размером исходной выборки данных. Следует также учитывать, что МГК как метод прогнозной способностью не обладает, его следовало бы дополнить другими вариантами – такими как проекции на латентные структуры (PLS) или дискриминантный анализ.

4. Работа хорошо вычитана, но в ней встречаются нумерованные рисунки (обзор литературы) и английские аббревиатуры. Кроме того, автор продолжает использовать термин «ионные жидкости» по всему тексту параллельно сокращению ИЖ.

Содержание диссертации достаточно полно изложено в автореферате и основных публикациях, включающих 4 статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов и материалов конференций. Выводы логичны и следуют из представленных результатов, хотя в описании результатов использования массивов сенсоров звучат несколько оптимистично.

Личный вклад автора в планирование, осуществление эксперимента, обсуждение и обобщение полученных результатов сомнений не вызывает.

С диссертацией А.В.Ржевской следует ознакомить Санкт-Петербургский государственный университет, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Воронежский государственный университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет им.С.М.Кирова, Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН (г.Москва), Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н.Ельцина, а также другие научные и учебные организации, работающие в области потенциометрии.

Исходя из вышесказанного, считаем, что диссертация Ржевской Александры Вячеславовны «Твердотельные анионселективные электроды на основе ионных жидкостей» соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития потенциометрических методов анализа. Автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры аналитической химии Химического института им.А.М.Бутлерова ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», протокол № 8 от 17.03.2015 г.

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой аналитической химии ФГАОУ ВПО

«Казанский (Приволжский) федеральный университет», *д.х.н. профессор*

г.Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18

тел. 8-843-2337491, e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru



Г.А.Евтюгин

