

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет» д.т.н., профессор

Мурталиев Д.К.

«08»

05

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Магомедова Курбана Эдуардовича «Поливинилхлоридные пластифицированные мембраны, чувствительные к ионам цинка, кадмия и ртути», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы исследования. Установление содержания тяжелых металлов в различных объектах относится к числу важных задач эколого-аналитического контроля. Ионметрия как прямой метод анализа обеспечивает экспрессность и надежность информации о содержании таких металлов, что имеет большое значение для исследований вне стационарной лаборатории. Вместе с тем, остаются открытыми многие вопросы, связанные с достижением селективности и чувствительности подобного анализа, разработкой подходов к миниатюризации и автоматизации потенциометрических сенсоров. В свете вышесказанного, тема диссертации Магомедова К.Э., посвященная созданию ионоселективных электродов для определения ионов Zn(II), Cd(II), Hg(II) в различных объектах на основе поливинилхлоридных мембран, содержащих органические электродноактивные вещества с азот-, сера- и кислородсодержащими функциональными группами, является **актуальной, научно и практически значимой.**

Для достижения поставленной цели автором были сформулированы и решены задачи синтеза и исследования физико-химических свойств новых потенциальных ионофоров - пиридилазонафтола, октадециламина, диантипирилметана, диантипирилпропилметана, тионалида и полимерного хелатного сорбента на основе анионита амберлит-IRA400, модифицированного 2,7-бис-азопроизводным хромотроповой кислоты; научно обоснованного выбора состава мембран; установления характеристик

#

отклика электродов на основе полученных мембранных материалов, включая определение их селективности; создания проточной системы потенциометрического анализа и разработки методик определения ионов цинка, кадмия и ртути в реальных объектах.

Диссертация Магомедова К.Э. изложена на 136 страницах текста компьютерной верстки и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка библиографических источников из 170 описаний работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертация содержит 80 рисунков и 22 таблицы. В приложении приведен листинг двух программных кодов и один патент.

Во **Введении** диссертации обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи, положения, составляющие научную новизну и практическую значимость исследования. Приведены положения, выносимые на защиту, дано обоснование степени достоверности полученных результатов и сведения об апробации диссертации на конференциях различного уровня, ее структуре и публикациях по теме диссертации.

Глава «Литературный обзор» начинается с краткого рассмотрения общих понятий ионометрии и особенностей конструкции и механизма генерации отклика существующих ионоселективных электродов. Отдельно рассмотрены работы, связанные с потенциометрическим определением катионов металлов, которым посвящена диссертация. Обзор заканчивается наукометрическим анализом публикаций, посвященных ионоселективным электродам, по результатам библиографической базы данных Scopus. Логичным выводом из обзора следует подтверждение актуальности задачи исследования и констатация недостаточности имеющихся работ для решения проблемы низкой избирательности определения указанных металлов. Указывается на недостаточность информации о влиянии кислотности на параметр функционирования ионоселективных электродов на основе различных ионофоров, а также отсутствие сведений о факторах, определяющих малые сроки жизни таких сенсоров.

Обзор написан современным научным языком, достаточно полон и адекватно отражает современное состояние исследований в заявляемой области аналитической химии. К числу незначительных недостатков можно отнести излишнее внимание ряду терминов, которые далее в работе не используются, и некоторую монотонность изложения, когда характеристики отдельных электродов перечисляются без обобщения в виде сводных таблиц.

#

Глава «Объекты исследования, оборудование и техника эксперимента» содержит подробное описание реагентов, применяемых для создания ионоселективных электродов, методик получения полимерных мембран и потенциометрических измерений с их помощью. Дана общая характеристика применяемых методов исследования и перечень использованного лабораторного оборудования и приборов. В ряде случаев вместо конкретного способа определения параметра дается его определение (коэффициент селективности, время жизни), что несколько затрудняет понимание того, как этот показатель определяли (рассчитывали) в том или ином случае. Также глава содержит описание итеративного способа определения массы компонентов мембраны для заданных соотношений ее компонентов. Липофильность органических соединений оценивали с помощью расчета соответствующего коэффициента $\log P$ по программе ACD Labs Chem Sketch. В целом подробность изложения экспериментальной части работы, а также использование современных физико-химических методов анализа для валидации получаемых результатов в сочетании с современной компьютерной обработкой получаемых результатов позволяют сделать заключение о *достоверности* полученных научных результатов и их обсуждения.

Глава «Обсуждение результатов» посвящена собственным результатам автора исследования. Сначала рассматриваются кислотно-основные свойства электроноактивных веществ, что в сочетании с информацией о природе доминирующих форм определяемых ионов позволяет судить о характере взаимодействий, определяющих отклик ионоселективного электрода. Результаты, полученные с помощью полуэмпирических расчетов, представлены в виде рН области существования ионизированных форм ионофора с оценкой их липофильности и растворимости. Ранжирование веществ по их липофильности соотнесено с временем жизни соответствующих сенсоров, хотя такая связь в тексте диссертации однозначно не обосновывается.

Аналогичные расчеты далее проведены для различных форм ионов металлов с учетом их возможного частичного гидролиза. Помимо собственно распределения форм, продемонстрировано влияние галогенид-ионов, проявляющееся в комплексообразовании катионов металлов и образовании множественных форм комплексов. Выводы по этой части работы включают рекомендации по использованию отдельных ионофоров в зависимости от рН в связи с природой доминирующей частицы и липофильности ионофора.

#

После установления вклада кислотно-основных взаимодействий и липофильности ионофора в формы существования реагентов в мембране и водном растворе описано изготовление и свойства ионоселективных электродов.

В случае цинка основная новизна проведенного исследования связана с синтезом нового ионофора путем иммобилизации азокрасителя на амберлит IRA-400. Модификацию проводили путем физической адсорбции, условия изготовления выбирали, оптимизируя время и pH реакции. Сорбент после измельчения использовали как компонент классической полимерной мембраны электрода с внутренним раствором сравнения. Установлены характеристики отклика в зависимости от состава полимерной мембраны. Определены наклоны градуировочной зависимости, линейной в интервале концентраций аналита от 10^{-7} до 10^{-1} М, отсутствие мешающего влияния большинства протестированных катионов металлов, обратимость отклика.

Аналогичные исследования проведены с использованием другого ионофора – пиридилазонафтола. Потенциал соответствующего ионоселективного электрода чувствителен к активности ионов цинка только в кислой области, среди других ионов определению мешают катионы меди и кадмия, хотя автор показывает возможность проведения измерений в присутствии всех трех металлов в определенных интервалах концентраций и pH.

Применение октадециламина приводит к генерированию анионной электродной функции за счет существования в полимерной мембране ионного комплекса с включением хлоридных комплексов цинка. Влияние других анионов соответствует ряду Гофмейстера. В случае кадмий-селективного электрода того же состава образование ионного ассоциата было доказано путем сравнения спектров поглощения реагентов и продукта их взаимодействия.

Разработанные ионоселективные электроды на цинк были апробованы на примере определения цинка в порошке какао, на кадмий – в проточном анализе вод различного назначения, в молоке после его кислотного разложения и в легкоплавком припое.

Наиболее интересным аналитом среди выбранных металлов, без сомнения, является ртуть, демонстрирующая большое разнообразие свойств в зависимости от условий измерения. Для ее определения в поливинилхлоридную мембрану вводили диантипирил- и диантипирилпропилметан. При $\text{pH} > 3.7$ доминировала pH-чувствительность отклика, в кислой области определению мешали кадмий и цинк. Спектральные исследования показали образование нескольких ассоциатов ионофора и катионов ртути,

#

отличающиеся стехиометрией. В присутствии хлоридов электрод демонстрировал анионную функцию, отвечающую присутствию в растворе трихлоромеркурата ртути. Увеличение концентрации ионофора способствовало снижению определяемых концентраций ртути и повышению точности измерения потенциала. Среди неорганических анионов определению мешали бромид- и роданид-анионы. Ртуть-селективные электроды были апробированы на примере определения ртути в отбеливающем креме Achromin и в сточной воде.

Диссертация завершается *Заключением*, содержащими обобщение полученных экспериментальных результатов. Сделанные выводы следуют из экспериментальных данных, логичны и полностью отражают закономерности, выявленные в работе.

Характеризуя диссертационную работу Магомедова К. Э. в целом, необходимо сделать вывод, что это законченное самостоятельное исследование, в котором автор продемонстрировал понимание современной методологии потенциометрического анализа и методов оценки операционных и аналитических характеристик ионоселективных электродов. Ему удалось на примере достаточно широкого круга ионофоров, отличающихся по кислотно-основным характеристикам и липофильности, выявить факторы, влияющие на поведение цинк-, кадмий и ртуть-селективных электродов. В ходе исследования выдвинуто и обосновано утверждение о возможности оптимизации состава мембран и природы ионофора, исходя из доминирующей формы обоих реагентов (ионофора и металла). В ряде случаев установлена возможность переключения катионной и анионной функции в определении одних и тех же металлов, переводя их в анионную комплексную форму. Для доказательства природы ионных ассоциатов, образующихся в этом случае в процессе взаимодействия аналит – ионофор, использованы оптические методы исследования. Правильность определения металлов установлена с помощью независимых методов анализа, включающих атомно-абсорбционную спектроскопию.

К несомненному достоинству работы относится использование разработанных сенсоров для определения металлов в реальных объектах контроля, включая такие сложные, как порошок какао и молоко. В случае кадмий-селективного электрода разработана и использована в анализе проточная система с перистальтическим насосом и инъекционной подачей пробы.

#

Диссертант проявил знание и умение использовать компьютеризированные расчеты, включая установление оптимального массового соотношения реагентов, полумпирические расчеты липофильности и определение параметров селективности.

Работа отличается *научной новизной*. Она связана с расширением круга используемых ионофоров и установлением зависимостей типа структура – свойство, связывающей параметры кислотности и липофильности ионофоров и характеристики соответствующих сенсоров. Оригинальна попытка обойти ограничения селективности, переводя определяемые катионы в анионные комплексы с галогенидами. Характеристики определения некоторых катионов в первую очередь цинка, вполне конкурентоспособны на фоне других потенциометрических сенсоров, описанных в литературе. *Практическая новизна* проведенного исследования связана с разработкой способов изготовления и выбором оптимального состава полимерных мембран, обеспечивающих максимальное значение чувствительности и селективности определения катионов металлов, а также предложенными методиками их определения в реальных объектах контроля, включая кислотное и термическое разложение органической матрицы (молоко, какао), оптимизацию кислотного состава образца и при необходимости – его сорбционное концентрирование.

Несмотря на общее положительное заключение о работе, к ней имеются замечания непринципиального характера.

1. Несмотря на то, что в целом методическое единство исследования поддерживается на должном уровне общими подходами к оптимизации состава и протокола измерения аналитов с помощью разработанных ионоселективных электродов, представление результатов такого исследования не унифицировано. Только коэффициенты потенциометрической селективности для разных электродов представлены тремя различными способами. То же, пусть и в меньшей степени, касается и других графиков. Это затрудняет оценку работы в целом как исследования, подчиненного общей идее и целям, хотя и не влияет по большому счету на выводы, которые сделаны по таким разнородным графикам.

2. Автор недостаточное влияние уделяет метрологии. Регрессионные уравнения определения концентрации ионов по значениям э.д.с. имеют избыточное количество десятичных знаков, не содержат указания на размерности зависимой и независимой переменной, а также на число экспериментальных точек. То же можно сказать о подписях к рисункам, где экспериментальные значения имеют интервалы ошибок. Необходимо указывать число измерений и доверительную вероятность. При оценке

предела обнаружения, особенно в последней части, посвященной ртути-селективному электроду, касательные проводят к участкам графика, содержащим очевидно недостаточное число экспериментальных точек – иногда всего одну. В табл.3.18 предел обнаружения (1 мМ) находится посередине линейного диапазона графика (0.1 – 10 мМ).

3. Заключение содержит в основном характеристику полученных экспериментальных результатов, тогда как оценка перспектив проведенного исследования и возможности практического применения разработанных в диссертации ионоселективных электродов безусловно была бы более информативна.

Указанные замечания не меняют общей положительной оценки работы. Основные полученные результаты опубликованы в 6 статьях, включая 4 в изданиях, рекомендованных ВАК. Исследования были поддержаны рядом научных фондов, включая У.М.Н.И.К., они неоднократно докладывались на конференциях различного уровня. Публикации и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Исходя из вышесказанного, считаем, что диссертация Магомедова К.Э. «Поливинилхлоридные пластифицированные мембраны, чувствительные к ионам цинка, кадмия и ртути» удовлетворяет требованиям п.9-13 Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациями, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для потенциометрических методов анализа тяжелых металлов в сложных объектах. Автор работы, Магомедов Курбан Эдуардович, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

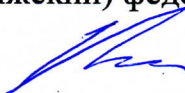
Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры аналитической химии Химического института им.А.М.Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 6 мая 2019 г., протокол № 8.

Отзыв составил

Заведующий кафедрой аналитической химии

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

д.х.н., профессор



Геннадий Артурович Евтюгин

г.Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18

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

08.05.19

