

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации

КУРБАНА ЭДУАРДОВИЧА МАГОМЕДОВА

на тему

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ИОНАМ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертационная работа Курбана Эдуардовича Магомедова направлена на создание новых ионо-селективных электродов (ИСЭ) – потенциометрических сенсоров для определения цинка, кадмия и ртути. Ионоселективные электроды нашли широкое применение в практике клинического анализа, контроле состава природных, технологических и сточных вод, плодоовощной продукции, контроле состава почв, и в ряде других применений. Для определения некоторых аналитов существуют ионофоры и соответствующие составы мембран, которые оказались практически вне конкуренции, и пригодны для решения очень широкого круга задач. В качестве примеров можно назвать калий, в сенсорах которого сильно доминирует валиномицин, иногда применяют ионофор ВМЕ 44, а также кальций, сенсоры которого чаще всего основаны на ионофоре ЕТН 1001 или ЕТН 5234. Совершенно иная ситуация сложилась с электродами для определения цинка, кадмия и ртути. Хотя ионофоры для сенсоров этих аналитов известны и коммерчески доступны, параметры соответствующих электродов недостаточны для решения многих задач практического анализа. Вместе с тем, потребность в контроле цинка, кадмия и ртути в технических объектах, в продуктах питания, в водах общеизвестна, прежде всего – в связи с их токсичностью.

Поэтому актуальность работы К.Э. Магомедова, направленной на поиск новых ионофоров, создание мембран и электродов для определения этих ионов, не вызывает никаких сомнений.

Очень важно, что Диссертант не ограничился поиском возможностей определения данных аналитов в виде соответствующих катионов, а применил, параллельно с этим, и другой подход – определение аналитов в виде их анионных комплексов, и этот подход оказался эффективным. Здесь же хочу отметить очень внимательное отношение Диссертанта к фактическому составу тех или иных растворов, к тому, в каких именно ионных формах

представлены аналиты в зависимости от рН и концентрации других компонентов раствора.

Среди компонентов мембран, исследованных Диссертантом, есть ставшие традиционными – это поливинилхлорид в качестве полимера матрицы и ряд широко применяемых пластификаторов. Но в качестве ионофоров Диссертант выбрал вещества, ранее в этом качестве не использованные, и полученные в работе результаты доказывают удачность сделанного выбора. Надо отметить, что помимо исследований собственно электродных свойств мембран, содержащих выбранные диссертантом ионофоры, им проведены и более фундаментальные, в том числе спектральные исследования, которые подтвердили предположения Диссертанта об образовании соответствующих ионных ассоциатов.

Как представляется, эти результаты составляют научную новизну и теоретическую значимость работы К.Э. Магомедова.

Практическая значимость работы определяется как собственно разработкой конкурентоспособных составов сенсорных мембран, так и успешностью определения цинка, кадмия и ртути с помощью предложенных Диссертантом электродов в реальных объектах: цинк в какао, кадмий в припое и в молоке, ртуть в косметическом креме и в бытовой сточной воде. Важно также, что электроды были реализованы как в обычной конструкции для стационарных измерений, так и специальной конструкции для измерений в потоке.

Характер и уровень этих исследований однозначно позволяют отнести работу к специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

В целом, работа К.Э. Магомедова представляет собой большое систематическое исследование, выполненное на высоком уровне. Вместе с тем, по работе имеются замечания, как содержательного характера, так и технические.

Замечания и вопросы по содержанию работы

1. В работе предложена итеративная формула и алгоритмы, о которых сказано, что они направлены на оптимизацию составов мембран. Представляется, что предложенные Диссертантом формула и алгоритмы новые и действительно полезные, но позволяют не оптимизировать составы мембран (для этого требуются соответствующие экспериментальные исследования), а оптимизировать процедуры расчетов количеств компонентов, которые надо взять для создания мембран заданных составов.
2. На стр. 69 идет речь об исследовании сорбции антипирина на амберлите, сделан вывод об анионном обмене. Я не оспариваю этот вывод, но не сказано, что именно исследовали, и на основании чего данный вывод сделан.

3. На стр. 78 сказано: «Селективность мембран по отношению к ионам тяжелых металлов исходя из динамики отклика потенциала уменьшается в ряду: $Zn > Cd > Cu > Fe > Cr > Ni$ ». Селективность может коррелировать не только с равновесными, но и с кинетическими характеристиками – токами обмена по тем или иным ионам, есть такие данные. Но тогда надо мерить токи обмена, а динамика установления стационарного значения потенциала отражает, главным образом, гидродинамику ячейки и способ смены раствора, а не кинетику межфазного переноса ионов.
4. На стр. 83 сказано: «Промежуточное значение крутизны электродной функции тетрагидроцинкат-селективного электрода связано с присутствием цинка в виде различных форм: $ZnCl_2$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$ ». Качественно это возможно, но линейность означает, что соотношение между формами постоянно, а вот это едва-ли возможно если концентрация меняется на 4 порядка.
5. На стр. 87 сказано: «В таблице представлены потенциометрические коэффициенты до маскирования мешающих компонентов ($K^{пот,1}$) и после маскирования ($K^{пот,2}$)». Каков физический смысл коэффициента селективности после маскирования? Ведь по сути, маскированием просто убрана часть влияющих ионов, т.е. это характеристика методики, а не самого сенсора.
6. Стр. 97, о ртутом электроде. «В диапазоне pH 3.7-10 ИСЭ работал как pH-электрод, так как концентрация соли была постоянной (0.001 М) вследствие гидролиза уменьшается активность, а с ней и потенциал, также данное явление может быть связано с частичной протонизацией ионофора.» Эти два варианта объяснения совершенно разные. Если гидролиз, то надо дать уравнение, чтобы было видно, как именно связана активность Hg^{2+} с pH. Либо ИСЭ просто реагирует на pH, но тогда надо выяснять, почему нет отклика на pH в кислых растворах, где протонирование должно быть выражено сильнее.

Технические замечания

1. Судя по тексту работы, ее композиция в какой-то момент была резко изменена, а нумерация ссылок при этом не была полностью приведена в порядок. Это привело к тому, что некоторые из ссылок на литературу относятся не к тому разделу, в котором они встречаются.
2. Неудачные формулировки, по-видимому, тоже следствие спешки. Примеры: «Рабочий диапазон pH — величина определяемая как отклонение электродной функции H^+ на +18 мВ и OH^- на -18 мВ», речь идет о диапазоне, в пределах которого отклонения не превышают указанных величин. «В протяжении всей

кислотности» - имеется в виду во всем использованном диапазоне рН.
«Зависимость активности ионов металлов от потенциала» - имеется в виду наоборот, зависимость потенциала от активности. Смысл понятен, но писать надо аккуратнее.

Высказанные замечания не затрагивают основного содержания работы и не ставят под сомнение сделанные Диссертантом выводы. На основании указанного считаю, что диссертационная работа Курбана Эдуардовича Магомедова «Поливинилхлоридные пластифицированные мембраны, чувствительные к ионам цинка, кадмия и ртути» по содержанию и уровню удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (пункты 9–14), в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г № 335. Диссертация Курбана Эдуардовича Магомедова является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных Автором экспериментальных исследований предложены новые ионофоры и разработаны составы мембран для электродов, селективных к катионам либо анионным комплексам цинка, кадмия и ртути, а также показана возможность определения этих аналитов в ряде реальных объектов. Это позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области аналитической химии с большим потенциалом практического применения, а ее автор, Курбан Эдуардович Магомедов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Д.х.н., профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного университета

Константин Николаевич Михельсон

22 апреля 2019 г.

Почтовый адрес СПбГУ: 199034, Университетская наб. д. 7-9.

Михельсон Константин Николаевич

198504 Университетский пр. 26, Институт химии СПбГУ

Телефон +7 921 757 3632

E-mail k.mikhelson@spbu.ru, konst@km3241.spb.edu

Личную подпись
начальник отдела кадров М.З.

Н.И. МАШТЕПА

