

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

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

Диссертационная работа Ржевской А.В. посвящена разработке и исследованию твердотельных потенциометрических сенсоров, где в качестве компонентов мембран используются ионные жидкости (ИЖ). Несомненно, что создание недорогих, простых в эксплуатации и надежных в работе сенсоров является **актуальной задачей** аналитической химии. Ионметрия и ионселективные электроды (ИСЭ) является активно развивающейся областью аналитической химии, где последние годы активно ведется поиск новых электродноактивных компонентов сенсоров, позволяющих улучшить эксплуатационные свойства ИСЭ и при этом обладающих высокой селективностью.

Предшествующий экспериментальной части *литературный обзор* состоит из четырех разделов, в которых рассмотрены такие вопросы, как основные физико-химические свойства ионных жидкостей, возможности их применения в методах аналитической химии; свойства твердотельных электродов и способы повышения стабильности их сигнала; потенциометрические сенсоры для определения неорганических анионов; а также мультисенсорные системы на основе ИСЭ.

Для решения поставленных задач соискателю было необходимо изготовить твердотельные ИСЭ на основе исследуемых ионных жидкостей; изучить влияние строения электродноактивных соединений на селективность сенсоров к определяемым компонентам; рассмотреть влияние природы материала токоотвода на электрохимические и эксплуатационные характеристики сенсоров; апробировать разработанные ИСЭ для анализа реальных объектов. Со всеми поставленными задачами автор успешно

справился. Следует особо отметить большой объем экспериментальных данных, приведенных в рамках диссертационной работы.

Научная новизна. Автор предложил новый подход по созданию твердотельных сенсоров с использованием легкоплавких ИЖ на основе катионов дизамещенного имидазолия, тетразамещенного фосфония и аммония, являющихся твердыми при комнатной температуре. В составе твердотельной мембраны ИЖ выступали как в роли активного компонента ионочувствительной мембраны, так и в роли матрицы, иммобилизующей соединение, обеспечивающее отклик к целевому иону.

Диссертантом разработаны миниатюрные твердотельные сенсоры на основе печатных электродов для определения неорганических и органических анионов. Так, лауроилсаркозинат тетраоктиламмония исследован в качестве электродноактивного компонента твердотельного электрода на органические соединения; получены сенсоры на анионы аминокислот, нитрофенолов.

Для продления времени стабильной работы этого сенсора предложено оригинальное решение – композиция на основе двух ионных жидкостей. В результате создана твердая мембрана, с хорошими электрохимическими и операционными характеристиками. При этом одна ИЖ выступает в роли инертной матрицы, в которой иммобилизована вторая ИЖ, обеспечивающая связывание аналита и формирование потенциометрического отклика.

Автору удалось продемонстрировать возможность использования ИЖ в роли матрицы для введения комплекса фталоцианина кобальта и в результате сконструировать высокоселективный сенсор на иодид-ион. Значительная часть диссертационной работы посвящена исследованию солей на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия и неорганических анионов. Соискатель сама синтезировала эти ИЖ и четко обозначила их достоинства при изготовлении твердотельных сенсоров. Интересна обнаруженная автором связь селективности сенсора с типом мембраны ИСЭ: твердой и пластифицированной с жидкостным соединением. Важным выводом

исследования твердотельной мембраны стала анти-Гофмейстерская селективность: объемные гидрофобные анионы не мешают определению целевых неорганических анионов вследствие стерических затруднений, возникающих благодаря наличию кристаллической структуры у исследуемых ИЖ, что подтвердил рентгенофазовый анализ. Полученные закономерности четко иллюстрируют рис. 29 и табл. 15, где показаны зависимость коэффициента селективности от размера ионов и энергии гидратации $\Delta G_h(X)$).

Довольно подробно рассмотрено влияние природы токоотвода на характеристики твердотельных сенсоров и показаны преимущества использования печатных электродов на основе углеродной пасты. Использование графена в качестве промежуточного слоя между ионочувствительной мембраной и токоподводом позволило улучшить электрохимические характеристики ИСЭ.

Практическая значимость. Значительная часть работы посвящена практическому применению разработанных датчиков для определения ряда неорганических анионов. Стоит отметить принципиальное преимущество печатного сенсора на основе бромида 1,3-дигексадецилимидазолия по сравнению с ИСЭ на основе сульфида серебра, связанное с высокой селективностью первого по отношению к сульфид-иону. Это свойство можно использовать, например, при анализе пластовых вод, где помимо бромистого калия содержится сероводород, который отравляет традиционный электрод.

Предложены миниатюрные твердотельные сенсоры для определения тиоцианата в биологических образцах, бромида в пищевых продуктах и иодида в лекарственных препаратах. На основе массива ИСЭ, с использованием ИЖ на основе катиона 1,3-дигексадецилимидазолия, предложена мультисенсорная система для многокомпонентного анализа смеси неорганических анионов. Разработанная система применена для распознавания как образцов минеральных вод различающихся по составу, так

и для вод одной торговой марки, изготовленных разными производителями и имеющими близкий состав.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 7 тезисов докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Ржевской А.В. по объему экспериментальных данных, научной новизне и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым ВАК.

Несмотря на видимые достоинства, работа вызывает ряд замечаний:

- 1) Соединения, используемые в работе, автор называет ионными жидкостями, но, по моему мнению, их следовало бы называть легкоплавкими ионными кристаллами.
- 2) Если антигофмейстерская селективность твердотельных ИСЭ на основе имидазолиевых ионных жидкостей вызывается наличием кристаллической решетки то интересно было бы изучить какую селективность можно ожидать от данного сенсора, если исследования проводить при температуре выше температуры плавления ионной жидкости в термостатированной ячейке. Другими словами, следовало бы изучить связь фазового состояния электродного материала с обнаруженным в данной работе эффектом антигофмейстеровского поведения системы.
- 3) По нашему мнению, углеродные подложки для токоподвода в данном случае не являются оптимальными. Следовало бы изучить возможность токоподвода на основе серебряных солей, обратимых по отношению к аниону ионной жидкости.
- 4) В работе встречаются отдельные неудачные обороты.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают ценности проделанной работы, не ставят под сомнение основные выводы работы, а носят характер пожеланий.

Исходя из вышеизложенного, считаю, что диссертация Ржевской А.В. «Твердотельные анионселективные электроды на основе ионных жидкостей»

является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Ржевская Александра Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова»,

Зам. зав. кафедрой аналитической химии

Д.х.н., профессор кафедры, доцент  Зайцев Николай Конкордиевич

Почтовый адрес: 119571, г. Москва, проспект Вернадского 86

Телефон: 8 (495) 936-8994

Электронная почта: nk_zaytsev@mail.ru

10.04.2015

Подпись Н.К. Зайцева
Спец. упр. кадров

