

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Андрея Владиславовича Семенова «**Ионоселективные электроды для определения рН на основе нейтральных переносчиков аминного характера**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Работа А.В. Семенова посвящена разработке теории функционирования  $H^+$ -селективных электродов (СЭ) на основе ионофоров аминного характера, с учетом сведений о константах ионной ассоциации в мембране. Автор ставит и успешно решает амбициозную, то целиком обоснованную задачу: придать модельному описанию реальную прогностическую способность для выработки универсальной стратегии поиска структур ионофоров с требуемыми свойствами. По моему мнению, работа является важным шагом в развитии ионометрии как раздела потенциометрии и, в более общем отношении, физической химии, поскольку здесь чрезвычайно ярко проявляются взаимосвязи между общетеоретическими и прикладными аспектами исследований. Недостатки существующих моделей поведения ионоселективных сенсоров обуславливают актуальность работы.

Автореферат содержит последовательное изложение фундаментальных и практических аспектов работы. Основным результатом является обобщенная теория функционирования  $H^+$ -СЭ на основе ионофоров аминного характера в рамках подхода многочастичного (мультиортного) приближения, которая позволяет осуществлять надежное прогнозирование электродной функции во всем диапазоне рН, включая область нелинейного отклика. Моделирование отклика проводится с учетом полной или частичной избирательной ионной ассоциации, при этом значения верхнего и нижнего пределов обнаружения таких электродов выражены в виде явных зависимостей. Теоретически обоснован и экспериментально апробирован метод референтного иона для определения констант ионной ассоциации в ионообменных ПВХ мембранах, при этом выявлено, что компоненты мембран  $H^+$ -СЭ образуют гораздо более прочные ионные ассоциаты с ионами фонового электролита, чем друг с другом. Разработан комплексный подход к оценке коэффициентов распределения индивидуальных ионов между водой и мембраной и определены соответствующие значения для 18 практически значимых катионов и анионов. Впервые экспериментально установлено и теоретически обосновано влияние природы ионофора на ширину рабочего рН-диапазона  $H^+$ -СЭ. Разработан  $H^+$ -СЭ, сохраняющий работоспособность в сильноокислых растворах и при этом имеющий более широкий рН-диапазон функционирования по сравнению с  $H^+$ -СЭ на основе коммерчески доступного переносчика.

Большинство используемых в работе параметров получают численные оценки, проверяется разумность получаемых значений, в ряде случаев проводится соотнесение результатов моделирования с физико-химическим смыслом происходящих процессов, сопоставление с результатами эксперимента и квантово-химических расчетов. Критический анализ собственных результатов, проявляющийся в автореферате, использование надежных расчетных и экспериментальных методов убеждает в достоверности результатов и выводов.

Реферат хорошо написан и по его тексту можно составить связное представление о рассматриваемой работе. Приведенные ниже вопросы во многом лишь подчеркивают интерес, который возникает при чтении работы, сложность и важность решаемых (в целом, весьма успешно) диссертантом проблем.

1. Автором уделено недостаточное внимание строгости используемых формулировок, некоторые из них содержат фундаментальные неточности. Использование термина «термодинамическое описание» в применении к модели, где все термодинамические константы заменены на концентрационные, неправомерно. Концентрационные константы не могут называться «фундаментальными термодинамическими характеристиками», так же, как и термодинамически неопределенные «коэффициенты распределения индивидуальных ионов». Последние, строго говоря, называются ионными коэффициентами распределения Эйзенманна и имеют физический смысл лишь при условии вовлечения межфазного потенциала. Термин «коэкстракция» является жаргонным (прямой транскрипцией англоязычного термина coextraction). В русском языке имеется общепринятый термин, максимально полно отражающий суть явления: «необменная сорбция». Присутствует также ряд более мелких неточностей в терминологии.

2. Автор исходит из предположения о полной диссоциации некоторых солей в мембране. Это справедливо для полярного пластификатора, однако для бис(этилгексил)себагината или бис(бутилпентил)адипината даже ЕТН500 может быть значительно ассоциирована ( $\lg K_{\text{ЕТН500}} = 2.4$ , ББПА, 10.1016/j.electacta.2008.03.030). Как применить предлагаемый метод в таком случае? Использовались ли какие-то независимые методы для оценки  $K_{\text{асс}}$ ?

3. Из текста автореферата не совсем очевидно, чем обусловлен выбор именно таких нейтральных переносчиков. Не было ли идеи попробовать, например, липофильные рН-индикаторы, которые используются в оптических сенсорах и также могут применяться для создания электродов?

4. Модель многочастичного приближения (МПЧ) предложена довольно давно, и, в частности, как раз для того, чтобы учесть частичную ассоциацию в различных системах (10.1016/j.electacta.2008.03.030, 10.1016/j.snb.2017.03.088, 10.1002/elan.200302804 и пр.). Из текста автореферата трудно оценить степень новизны подхода: рН-селективные мембраны – это новый объект для МЧП? Возможно, стоило бы более явно подчеркнуть ключевые изменения/улучшения существующего подхода. Также было бы полезным выделить, а, возможно, визуализировать, преимущества МЧП перед теорией с полной ассоциацией, с полной диссоциацией (общепринятой теорией).

Несмотря на достаточно многочисленные вопросы и замечания рецензируемая работа оставляет самое благоприятное впечатление, а все основные результаты и выводы обладают необходимой новизной и достоверностью, что подтверждается достаточно

широкой их апробацией и качественными публикациями в научных журналах. Они несомненно имеют значительную как научную, так и практическую ценность.

Вероятно, полный текст диссертации снимает названные неясности, не снижающие, впрочем, ни фундаментального, ни прикладного значения проведенного исследования, которое делает честь как диссертанту, так и его научному руководителю и научной школе, где выполнялась эта работа.

Считаю, что представленная работа полностью отвечает квалификационным требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Семенов Андрей Владиславович вполне достоин присуждения ему искомой степени по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

К.х.н, доцент кафедры физической химии  
Института химии СПбГУ

М.А. Пешкова

ПОДПИСЬ  
ЗАВЕРЯЮ  
ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ  
ОТДЕЛА КАДРОВ  
ПОЛТАНОВА

Пешковой М.А.



Текст документа размещен  
в открытом доступе  
на сайте СПбГУ по адресу  
<http://spbu.ru/science/expert.htm>