

ОТЗЫВ

официального оппонента Майстренко **Валерия Николаевича**
на диссертацию **Мартынова Леонида Юрьевича** «Перенос ионов через
микроскопическую границу раздела фаз электролит-электролит и его
применение в аналитической химии», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности

02.00.02 – Аналитическая химия

Электрохимия относится к тем разделам химической науки, которые на протяжении последних десятилетий развивались особенно быстро и достигли уровня, являющегося надежной основой современных методов электрохимического анализа. Среди них большой интерес вызывают динамические электрохимические процессы, протекающие на поверхности раздела жидкость/жидкость, поскольку они открывают перед электроаналитической химией новые возможности. В частности, использование явления переноса ионов через границу раздела двух несмешивающихся растворов электролитов позволяет в условиях вольтамперометрии определять вещества, которые не могут обмениваться электронами с электродом. При этом поверхность раздела жидкость/жидкость по своим свойствам во многих отношениях подобна границе раздела металлический электрод/раствор электролита, хотя механизм отклика здесь иной. Аналитический сигнал в этом случае зависит от скорости переноса ионов из объема одной жидкой фазы к границе раздела фаз и от нее в объем другой фазы. С помощью таких электродов можно определять электрохимически неактивные в обычных условиях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, анионы минеральных кислот, антибиотики, лекарственные вещества, некоторые виды микроорганизмов и др. (Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вячеслев М.Р. Основы современного электрохимиче-

ского анализа. М.: Мир: Бином ЛЗ. 2003; Vanysek P. Electrochemistry on liquid/liquid interfaces. Berlin: Springer-Verlag, 1985).

Как справедливо отмечается в диссертации, долгое время практическое использование вольтамперометрии на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз было затруднено из-за проблем с аппаратурной реализацией стабильной границы раздела фаз электролит/электролит и недостаточной воспроизводимостью измерений. Предложенные ранее конструктивные решения трудно воплотить в электрохимических датчиках для рутинных измерений, поскольку они имеют довольно сложное устройство. Оригинальным решением проблемы, реализуемым автором диссертации, является использование мембран с микроотверстиями, через которые осуществляется перенос ионов и которые стабилизируют границу раздела несмешивающихся растворов электролитов. Это позволяет существенно повысить чувствительность метода и воспроизводимость измерений, снизить нижнюю границу определяемых концентраций. Однако для более широкого применения таких мембран необходимо изучить влияние свойств материалов на стабильность и воспроизводимость измерений, внедрить современные технологии их изготовления, разработать и стандартизовать методики определения различных ионов. Поэтому тема диссертационной работы Мартынова Леонида Юрьевича является актуальной и имеет важное значение как для электроаналитической химии, так и для решения ряда практических задач при разработке электрохимических датчиков.

Цель работы - изучение закономерностей процессов переноса заряда в условиях вольтамперометрии между двумя несмешивающимися жидкостями, граница раздела фаз которых стабилизована микроперфорированной мембраной, и создание на основе данной системы электрохимических датчиков для измерения содержания ионов в природных и технологических практических важных объектах.

Научная новизна исследования заключается в развитии метода вольтамперометрии на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов и исследовании процессов переноса заряда через микроперфорированные полимерные мембранные и боросиликатные стекла для определения содержания ионов в модельных и практически важных растворах. Автором оценено влияние свойств мембран на процессы переноса заряда на границе раздела фаз электролитов, разработаны оригинальные электрохимические датчики для определения анионов перхлората, перрената, тиоционата, тетраэтиламмония, а также ионов калия и кальция в виде комплексов с ионофорами, изучены особенности механизма межфазного переноса заряда, определены термодинамические и аналитические характеристики, предложены методики вольтамперометрического определения ионов в природных и промышленных объектах.

Несомненна и практическая значимость работы, поскольку в ней разработаны и апробированы на реальных объектах новые вольтамперометрические датчики, основанные на переносе ионов через границу раздела двух несмешивающихся растворов электролитов, стабилизированную микроперфорированными полимерными и боросиликатными мембранными, предложены методики определения анионов перхлората и перрената в водных растворах и рудах, полигексаметиленгуанидина в дезинфицирующих средствах. Автором получен Патент РФ на модель такого датчика.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, двух глав обсуждения результатов, выводов и списка литературы из 159 наименований, изложена на 175 страницах, содержит 44 рисунка и 19 таблиц, 3 приложения. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, включенных ВАК в Перечень научных изданий, рекомендованных для опубликования научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, а также 1 Патент РФ и 7 тезисов докладов на Российской

ских и международных конференциях. Автореферат диссертации в основном отражает ее содержание.

В первой главе рассмотрены литературные данные по электрохимии процессов, протекающих на поверхности раздела жидкость/жидкость и электрохимическим системам со стабилизированной границей раздела фаз электролит/электролит. Автор отмечает, что требуется разработка новых технологий, которые позволяют создать более простые и стабильные датчики со стабилизированной границей раздела фаз. Следует заметить, что в последнее время процессы, протекающие на микро- и наноразмерном уровне при переносе ионов через мембранны, используются в гальваностатической потенциометрии для создания ионоселективных электродов с низкими пределами обнаружения. В этом случае через ИСЭ пропускают небольшой по величине ток и компенсируют трансмембранный поток ионов из электрода (Майстренко В.Н. Электрохимические методы – новые достижения / Аналитическая химия: дополнительные главы. Омск: Изд-во Омского ГУ, 2018). Однако, пока ИСЭ этого типа, как и вольтамперометрические датчики, основанные на переносе ионов через границу раздела двух несмешивающихся растворов электролитов, интересны, скорее, для демонстрации потенциальных возможностей электрохимии, чем для решения реальных аналитических задач.

Во второй главе приведены сведения об экспериментальных методах, использованных в работе. В диссертации используются хорошо известные в электрохимии и материаловедении методы исследования и измерений, тщательное внимание уделено методике приготовления электролитов и систем со стабилизированной границей раздела фаз. Поэтому достоверность приведенных в работе экспериментальных данных не вызывает сомнений.

В третьей и четвертой главах обсуждаются результаты исследований. Автором изучены реакции ионного переноса на микро-границе раздела фаз электролит/электролит, влияние параметров мембран на электрохимические и аналитические свойства систем. Установлено, что ширина окна области ра-

бочих потенциалов зависит от свойств органической фазы и энергии Гиббса межфазного переноса ионов фонового электролита. Изучены также термодинамика и особенности массопереноса ионов через границу раздела фаз, стабилизированную микроперфорированными мембранными. Показано, что в этом случае перенос ионов из воды в органическую фазу лимитируется сферической диффузией, обуславливающей установление псевдостационарного тока, в то время как при обратном переносе ионов в большей степени влияние оказывает линейный поток ионов внутри мембранны. При этом каждому иону соответствует свой потенциал межфазного переноса.

С использованием полученных данных разработаны способы вольтамперометрического определения перхлорат- и перренат-ионов на основе полимерной мембранны на границе раздела фаз жидкость/жидкость, а также катионного полиэлектролита ПГМГ в природных и технологических объектах. Градуировочный график для перхлорат-ионов линеен в диапазоне концентраций от 1 мкмоль/л до 0,1 ммоль/л с наклоном 9124 мкА/М. В условиях инверсионной вольтамперометрии с накоплением перхлорат-ионов предел обнаружения снижается на порядок. В отличие от потенциометрических ИСЭ метод позволяет определять перхлорат-ионы в присутствии нитратов, сигналы которых на вольтамперограммах отличаются от сигналов ионов перхлората. Рассмотрены также возможности иммобилизации ионофоров в ПВХ-мембранны, содержащие металлоксидные наночастицы, позволяющие уменьшить влияние диффузии ионов на величину тока и минимизировать «эффекты памяти» при измерениях в инверсионном режиме.

Работа написана хорошим языком, прекрасно оформлена, иллюстрирована большим количеством рисунков, наглядно содержащих экспериментальные данные и зависимости. Автор владеет современными методами электрохимии и материаловедения, математической обработки результатов измерений и оценки погрешности, правильно объясняет полученные экспериментальные данные.

По работе имеются следующие замечания, которые не являются принципиальными, а лишь позволяют уточнить отдельные экспериментальные данные и теоретические положения:

1. В работе предложены способы изготовления и применения микроперфорированных полимерных и стеклянных мембран и теоретические подходы, позволяющие подобрать оптимальные параметры мембран и объяснить протекающие на границе раздела фаз процессы. Однако из литературы известно, что при диффузии (миграции) ионов через мембранны большую роль играет толщина мембранны, которая определяет вклад линейной диффузии в величину тока, а не только размер микропор. К сожалению, этот вопрос автором практически не рассмотрен.

2. Как уже отмечалось выше, вольтамперометрические датчики, основанные на переносе ионов через границу раздела двух несмешивающихся растворов электролитов, пока интересны, скорее, для демонстрации потенциальных возможностей электрохимии, чем для решения реальных аналитических задач. В частности, анионы довольно просто, быстро и относительно недорого можно определять в водных средах методом капиллярного электрофореза. Хотелось бы иметь сравнительные данные для предложенного автором метода и метода КЭФ.

3. Имеются некоторые погрешности при оформлении списка литературы. В частности, дважды приведена ссылка на одну и ту же работу (32 и 69), нет названий диссертаций (100, 158) и др.

Несмотря на указанные замечания проведенное Мартыновым Леонидом Юрьевичем исследование по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а автор Мартынов Леонид Юрьевич достоин

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки).

2 февраля 2019 года.

Официальный оппонент, доктор химических наук,
заведующий кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный
университет», профессор

В.Н. Майстренко

Почтовый адрес: 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул.Заки Валиди,
д.32, БашГУ, химический факультет
Телефон: рабочий 8(347) 2299712, мобильный +7 917 785 51 99
E-mail: V_maystrenko@mail.ru



04 » февраля 2019 г.