

## ОТЗЫВ

официального оппонента Отмахова Владимира Ильича на диссертационную работу

**Остапенко Марии Сергеевны**

(Ф.И.О. соискателя)

на тему: Модифицированные на основе арендиазония углеродсодержащие электроды для определения неорганических элементов в биологических объектах

(тема диссертации)

по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

(шифр научной специальности)

на соискание ученой степени кандидата химических наук

### *Актуальность избранной темы*

Аналитический контроль за содержанием микроэлементов в биологических объектах является **актуальной задачей**, которая способствует сохранению и поддержанию здоровья. Необходим непосредственный мониторинг микроэлементов и веществ от поступления, до выведения из организма человека посредством изучения биологических материалов, полученных не только инвазивными способами (кровь, плазма, ткани и др.), но также и семантическими (моча, волосы, ногти и др.) Несмотря на бесспорное лидерство экспрессных многоэлементных инструментальных методов в анализе биологических объектов в последние десятилетия используют электрохимические методы контроля. Электрохимические методы всё чаще начинают применяться для определения широкого ряда неорганических элементов, благодаря использованию различных типов модифицированных электродов, в том числе и на основе диазониевых солей. Метод инверсионной вольтамперометрии всегда был известен как мощный инструмент для измерения следов металлов за счет замечательной чувствительности, которая обусловлена «встроенной» стадией предварительного концентрирования. Одним из последних достижений в области электрохимической модификации поверхности электродов является проведение процесса в воде. В настоящее время очевидно, что модифицирование электродной поверхности является решением вышеуказанных проблем, так как нанесение химического соединения или полимерной пленки способствуют значительному изменению его способности к вольтамперометрическому отклику, когда перенос электронов протекает с высокой скоростью и с малым перенапряжением. Поэтому проведение исследований по разработке методик модифицирования электродов тозилатными солями арендиазония и определения неорганических элементов вольтамперометрическими методами, весьма **актуально** и имеет большую практическую значимость.

### **Научная новизна**

С использованием нового класса тозилатных солей арендиазония предложены органо-модифицированные электроды для определения Se, Cu и Hg, изучены различные факторы (время и способ контакта, концентрация тозилатных солей арендиазония и др.), а также разработана методика модифицирования электрода для их определения. Изучено распределение модификатора по поверхности органо-модифицированного электрода и его состав методами ИК-спектроскопии, оптической, рамановской и атомно-силовой микроскопией. Произведен расчет эффективной площади поверхности модифицированного электрода, которая оценивалась с помощью циклической вольтамперограммы на фоне 0.1 М KCl с добавкой солей гексацианоферрата калия ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и рассчитывалась с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика для обратимого электродного процесса. Впервые разработан способ вольтамперометрического определения селена на органо-модифицированном электроде в широком диапазоне измеряемых концентраций. Изучены физико-химические закономерности электроокисления селена методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном медью, ртутью и арендиазониевыми тозилатами и предложен возможный механизм электродной реакции селена на поверхности органо-модифицированного электрода. Проведены исследования по изучению чувствительности и селективности новых органо-модифицированных электродов для определения селена, ртути и меди методом вольтамперометрии.

### **Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Достоверность и объективность результатов испытаний и измерений оценивалась разными способами: независимым методом, методом «введено-найдено», методом «введено-найдено» в варианте метода добавок аттестованной смеси (АС) элемента в пробу. Результаты экспериментальных исследований, приведенные в работе Остапенко М.С. получены на профессиональном уровне с применением современного аналитического оборудования и методов обработки данных и их достоверность, не вызывает сомнения. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, соответствуют поставленной цели, теоретически обоснованы и экспериментально реализованы. **Достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечена воспроизводимостью результатов исследований, сопоставимостью с литературными данными, получением согласованных результатов и их оценкой основных метрологических характеристик результатов исследования с помощью методов математической статистики в соответствии с РМГ 61-2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа», действующего на территории РФ **Выводы по работе** соответствуют содержанию диссертации, логично согласуются с полученными экспериментальными результатами и не противоречат имеющимся литературным данным, на которые в тексте диссертации имеются соответствующие ссылки.

### ***Научная и практическая значимость полученных автором результатов***

Разработаны простые и надежные способы модификации углеродсодержащих электродов металлическими (ртуть, медь и золото) и арендиазоний тозилатом. В диссертации реализовано ряд решений, сочетание которых оказалось весьма эффективным при анализе сложных биологических объектов методом инверсионной вольтамперометрии. Впервые разработан способ вольтамперометрического определения селена на органо-модифицированном электроде, изучены физико-химические закономерности его электроокисления. Выбраны условия для совместного определения меди и ртути в волосах. Золотографитовый электрод успешно модифицирован арендиазониевыми тозилатами и полученные результаты показали высокую чувствительность и селективность.

Практическая значимость проведенного исследования связана с возможностью на разработанных органо-модифицированных электродах определять неорганические элементы с хорошими аналитическими характеристиками. Полученные значения правильности указывают на отсутствие матричных эффектов. Предложенные электроды могут применяться вне лаборатории после незначительной пробоподготовки и измерения можно проводить на стационарном лабораторном оборудовании.

### ***Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям***

Исследования по теме диссертации проводились в отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета. Диссертационная работа состоит из введения, главы литературного обзора, пяти глав экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и приложения, изложена на 109 странице машинописного текста, включает 10 таблиц, 37 рисунков и список литературы из 132 наименований. Диссертация хорошо оформлена и логично структурирована.

Во **введении** обоснована актуальность работы, обозначены цель, задачи, научная и практическая значимость исследования, приведены выносимые на защиту положения.

**Первая глава** (литературный обзор) состоит из трех разделов. Содержится анализ литературных данных, посвященных изучению современных методов аналитического контроля неорганических элементов в биологических объектах. Особое внимание уделено электрохимическим методам анализа. Описаны углеродсодержащие сенсоры, а также способы их модифицирования, приведены модификаторы, применяющиеся для поверхностной модификации углеродсодержащих электродов.

**Во второй главе** приводится описание используемых в работе инструментария, реактивов, исследуемых образцов и процедур их предварительных испытаний.

**Третья глава** посвящена изучению влияния функциональных групп заместителей арендиазония на аналитический сигнал изучаемых элементов, выбраны условия

модифицирования графитового и стеклоуглеродного электродов тозилатными солями арилдиазония. Изучена поверхность новых органо-модифицированных электродов различными методами, а также исследовано вольтамперометрическое поведение и устойчивость наночастиц железа в биологических жидкостях с использованием модифицированного УПЭ. Показано, что модификация поверхности графитового и стеклоуглеродного электродов происходит не сплошной пленкой, а островками, лишь в энергетически выгодных активных центрах и в определенной последовательности. Помимо вышеизложенных методов, поверхность графитового и стеклоуглеродного электрода изучалась при помощи рамановской спектроскопии. С применением выбранного органического модификатора проведено исследование устойчивости наночастиц окиси железа в желудочном соке с использованием модифицированного угольно-пастового электрода.

**Четвертая глава** включает пять разделов. В данной главе приводятся результаты исследований по вольтамперометрическому определению неорганических элементов в биологических жидкостях на модифицированном углеродсодержащем электроде. Приведены результаты исследования по определению селена на графитовых электродах, модифицированных солями АДТ с различными заместителями и сделана оценка обратимости процессов электроокисления-восстановления селена на органо-модифицированном электроде. Впервые показано совместное определение ртути и меди, проведено сравнение предлагаемого электрода с ранее известными модифицированными электродами для одновременного определения  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Пятая глава** посвящена метрологическим аспектам разработанных вольтамперометрических методик определения неорганических элементов в биологических объектах. На основании полученных уравнений линейной корреляции были рассчитаны коэффициент корреляции ( $r$ ) и коэффициент детерминации ( $r^2$ ) (таблица 3), позволяющие дать оценку адекватности построенным уравнениям регрессии по критерию Фишера. Показана «причино-следственная» связь измерительного процесса для вольтамперометрического метода. Оценка показателя повторяемости выполнялась в соответствии с РМГ 61-2010 (п.5.2.1., С. 15-17) и РМГ 76-2014

### ***Личный вклад автора***

Личный вклад автора состоит в постановке задач и проведении исследований с последующим комплексным анализом полученных результатов. Проанализирован значительный список литературы – 132 литературных источника. В выполненной работе диссертантом непосредственно осуществлены мониторинг основных параметров, аналитическая и статическая обработка полученных результатов; представлено научное обоснование и выводы.

### ***Соответствие автореферата основному содержанию диссертации***

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям.

### ***Достоинство и недостатки в содержании и оформлении диссертации***

В работе содержится большой объем экспериментальных, теоретических данных, результаты их обсуждения, рекомендации, выводы. Отмечая актуальность, научную и практическую значимость диссертационной работы Остапенко Марии Сергеевны, следует высказать некоторые замечания и вопросы:

1. В тексте диссертации не указано ряд важных параметров, имеющих отношение к полученным результатам. В частности, отсутствуют сведения о способе внесения золота (термина *in situ* для этого совершенно недостаточно), геометрической площади электродов, ртутный пленочный электрод, упоминаемый в тексте для сравнения, никак не охарактеризован.
2. Необходимо было бы указать операционные характеристики электродов, прежде всего, время жизни и дрейф сигнала в процессе эксплуатации.
3. Не обосновано одновременное применение двух модификаторов золотого покрытия (или наночастиц) и солей арендиазония. Какова роль каждого в концентрировании и определении ртути(II)?
4. Зачем надо использовать тозилатные соли арендиазония в качестве модификаторов электродов для определения элементов? Может быть эффективнее было бы использовать такие наноматериалы, как графен, углеродные нанотрубки и сажу?
5. Не совсем ясно описана процедура модифицирования поверхности электродов. Диссертант не привел подробно условия: с указанием предварительной обработки поверхности электрода, концентрации растворов, условий модифицирования в режиме «*in-situ*» и т.д.

#### **Замечания по метрологии:**

6. Не приведены метрологические характеристики (повторяемость) в серии измерений с одним электродом в растворе аналита и с несколькими электродами.
7. Вызывает сомнение и нуждается в пояснении возможность оценивания адекватности построения уравнений регрессии по критерию Фишера (стр. 68).
8. При оценивании повторяемости следовало бы применить критерий Кохрена для оценки равноточности перед суммированием дисперсий (стр.84).
9. Табл.9 не точно рассчитана погрешность результата, полученного по аттестованной методике.
10. Табл.8 Не понятно как рассчитана расширенная неопределенность. Для ее расчета и оценки как минимум необходимы дополнительные данные и расчетные формулы которых в работе нет. Ссылка на (РМГ 61-2010, приложение В) в данном случае не достаточна.

## Заключение

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация «Модифицированные на основе арендиазония углеродсодержащие электроды для определения неорганических элементов в биологических объектах» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученым степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а **Остапенко Мария Сергеевна** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2-аналитическая химия

Я, **Отмахов Владимир Ильич**, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,  
д.т.н., профессор кафедры аналитической химии  
химического факультета ФГБОУ ВО  
«Томский государственный университет»

  
В.И. Отмахов

Дата «\_06\_» \_\_06\_\_2023\_\_ г.

634050, г. Томск, ул. А. Иванова, 49;  
НИ ТГУ, корпус № 6,  
тел.: +7 (3822) 42-39-44  
E-mail: [otmahov2004@mail.ru](mailto:otmahov2004@mail.ru)

Подпись профессора В.И. Отмахова заверяю  
Ученый секретарь НИ ТГУ,  
канд.геол.-минерал. наук

  
Н.А. Сазонтова