

ОТЗЫВ

официального оппонента Бакибаева Абдигали Абдиманановича
на диссертационную работу **Соломоненко Анны Николаевны**
на тему: **«Вольтамперометрическое определение карбофурана в овощах на модифицированных хелатсодержащими сорбентами электродах»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.2 Аналитическая химия**

Тема диссертационного исследования Соломоненко Анны Николаевны направлена на разработку новых модифицированных углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами углеродсодержащих электродов с дальнейшим применением их в разработке методики количественного определения карбофурана в овощах методом вольтамперометрии.

Актуальность темы исследования. В диссертационной работе Соломоненко А.Н. представлена разработка вольтамперометрической методики количественного определения карбофурана (КБФ) в овощах на новых модифицированных углеродсодержащих электродах. Карбофуран относится к классу карбаматных пестицидов и используется в сельском хозяйстве для протравливания семян. Его высокая токсичность (1 класс опасности по ГОСТ 12.1.007–76) делает количественное определение карбофурана в пищевых продуктах актуальной проблемой. Несмотря на то, что различные хроматографические методики определения КРФ в сложных матрицах зарекомендовали себя как надежные и чувствительные подходы, большие временные затраты на проведение анализа и дорогостоящее оборудование делают их применение затруднительным. В связи с этим электрохимические методики, обладающие экспрессностью, дешевизной и портативностью являются более перспективными. Отличительной чертой данной работы является использование углеродных чернил и хелатсодержащих сорбентов в качестве модификатора поверхности углеродсодержащего электрода, что в перспективе должно сделать процесс

подготовки электрода более простым и быстрым, а также увеличить срок действия разработанного сенсора.

Научная новизна. Диссертантом впервые разработаны новые модифицированные углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами углеродсодержащие электроды для количественного определения КБФ в семенах горчицы и свекле сахарной методом вольтамперометрии. Для характеристики поверхности новых модифицированных электродов использовались методы растровой электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Диссертантом впервые подобраны условия щелочного гидролиза КБФ для его последующего определения в форме карбофуран-фенола и впервые изучены окислительно-восстановительные свойства данного соединения на модифицированном углеродсодержащем электроде. Диссертантом показано, что процесс электроокисления карбофуран-фенола на модифицированном электроде происходит необратимо с переносом первого электрона фенольной группы ароматического кольца и осложнен адсорбционной и каталитической составляющей. Диссертантом впервые разработана методика вольтамперометрического определения КБФ на модифицированном электроде в широком диапазоне концентраций, а также проведена оценка метрологических характеристик новой методики.

Практическая значимость. Результаты диссертационного исследования Соломоненко А.Н. имеют важное значение для развития научных исследований в области аналитической химии пестицидов. В диссертации реализовано ряд решений, сочетание которых оказалось весьма эффективным при анализе сложных биологических объектов методом вольтамперометрии. Реализованная Соломоненко А.Н. вольтамперометрическая методика определения карбофурана в овощах может быть рекомендована для применения в рамках аналитических лабораторий для контроля содержания карбофурана в сельскохозяйственной продукции.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, соответствуют поставленной цели, теоретически обоснованы и экспериментально реализованы. Эксперимент выполнен на достаточно высоком научно-методическом уровне с использованием современных приборов, оборудования и известных метрологических способов обработки полученных результатов. 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.

Полученные результаты достоверны и не вызывают сомнений. Выводы, сформулированные в диссертации, являются обоснованными.

Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям. Диссертационная работа построена по традиционному плану, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и трех глав, представляющих результаты собственных исследований и их обсуждения, выводов, списка условных обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы из 120 наименований и одного приложения. Диссертация изложена на 118 страницах, включает 30 рисунков и 16 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность исследования, формулирует цели и задачи работы, показывает научную новизну и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертант представляет анализ литературы, посвященный физико-химическим и токсичным свойствам карбофурана, а также методикам его количественного определения. Цель и задачи работы логично вытекают из представленного обзора.

Во второй главе (экспериментальной части) представлена характеристика используемого оборудования, реактивов, а также способов получения модифицированных углеродсодержащих электродов. Приведена подробная последовательность вольтамперометрического определения карбофурана на модифицированных углеродными чернилами и хелатсодержащими сорбентами электродах. Помимо этого, описан процесс пробоподготовки семян горчицы и свеклы сахарной.

В третьей главе приводятся основные результаты диссертационной работы, включающие в себя разработку модифицированных углеродсодержащих электродов для вольтамперометрического определения карбофурана в модельных средах. Диссертантом предложены две новых модификации углеродсодержащего электрода, основанные на углеродных чернилах и хелатсодержащем сорбенте с включенной солью ацетилацетоната железа, а также углеродных чернилах и хелатсодержащем сорбенте, в котором содержится соль ацетилацетоната никеля. Поверхности модифицированных электродов охарактеризованы различными методами, включающими в себя растровую электронную микроскопию и электрохимическую импедансную спектроскопию. Помимо этого, определены рабочие условия гидролиза КБФ для получения его электроактивной формы – КБФ-фенола. Также подобраны рабочие условия вольтамперометрического определения КБФ на двух модифицированных электродах (потенциал и время накопления, скорость развертки потенциала) и построены градуировочные зависимости аналитического сигнала от концентрации карбофуран-фенола. В конце главы автор заключает, что модификатор, содержащий соль ацетилацетоната никеля, является более перспективным для дальнейшего определения КБФ в овощах методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала.

Четвертая глава представляет часть работы, содержащую основную научную новизну: в главе приводится исследование некоторых физико-химических параметров электроокисления КБФ на модифицированном

углеродными чернилами и хелатсодержащем сорбенте электроде. Диссертантом показано, что процесс электроокисления КБФ на модифицированном электроде происходит необратимо с переносом первого электрона фенольной группы ароматического кольца КБФ-фенола. Помимо этого, диссертант приводит адсорбционные и каталитические характеристики процесса электроокисления КБФ.

В пятой главе приводятся результаты создания методики количественного определения карбофурана в семенах горчицы и свекле сахарной методом вольтамперометрии. В данной главе представлена пробоподготовка объектов исследования, оценено влияние мешающих компонентов матрицы на аналитический сигнал, а также рассчитаны метрологические характеристики новой методики.

Заключение по проведенному исследованию сформулировано четко и полностью отражают полученные автором результаты.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации и трем положениям, представленным на защиту. По существу проведенного исследования замечаний нет. Диссертация и автореферат построены логично, изложены хорошим научным стилем, легко читаются, аккуратно оформлены, содержат минимальное количество опечаток. Некоторые замечания касаются оформления работы.

Достоинства и недостатки диссертационной работы. Результаты, представленные в диссертационной работе, без сомнения, имеют большой научный и практический интерес с точки зрения разработки новых электрохимических методик количественного определения карбофурана в пищевых продуктах.

Материал диссертации логически структурирован, изложен последовательно и корректно, проиллюстрирован достаточным количеством рисунков, таблиц и расчетов.

Несмотря на выраженную актуальность, научную новизну и практическую значимость диссертационного исследования Соломоненко

А.Н., хочется обратить внимание на некоторые возникшие вопросы и замечания:

1. На мой взгляд, название работы и поставленная цель не согласуются между собой, так как в названии делается упор на вольтамперометрической методике количественного определения карбофурана, тогда как цель ориентирует на создание новых модифицированных углеродсодержащих электродов. Данное обстоятельство требует комментария.
2. Автор на с.58 диссертации пишет, что при гидролизе карбофурана «молярные соотношения исходного КБФ и полученного КБФ-фенола равны 1:1», что в дальнейшем ложится в основу вольтамперометрического количественного анализа. Однако, в работе не приводится экспериментальных доказательств убедительного образования «КБФ-фенола». На чем основано уверенность автора в селективном и количественном образовании «КБФ-фенола» в найденных условиях гидролиза?
3. Почему в качестве электрохимической метки использовалась окислительно-восстановительная пара $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$?
4. При модификации электрода происходит значительное увеличение емкости двойного электрического слоя (рисунок 15Б), влияет ли данный факт на улучшение электрохимического отклика от карбофуран-фенола? Также неясно, как, исходя из рисунка 15Б, проводилось определение емкости ДЭС.
5. На рисунке 22Б наибольшее значение аналитического сигнала наблюдается при 300 мВ/с, однако автором выбрана скорость развертки 100 мВ/с. Чем обусловлен данный выбор?

Вышеперечисленные вопросы и указанные замечания носят частный характер и не снижают ценности и значимости выполненного исследования.

Заключение. Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация «Вольтамперометрическое определение карбофурана в овощах

на модифицированных хелатсодержащими сорбентами электродах» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а Соломоненко Анна Николаевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Я, Бакибаев Абдигали Абдиманатович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,
Доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
Бакибаев Абдигали Абдиманатович

Дата « 6 » декабря 2023 г.

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; e-mail: bakibaev@mail.ru

Подпись Бакибаева А.А. заверяю
Ученый секретарь организации

Н.А. САЗОНОВА