

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Гавриленко Михаила Алексеевича на диссертационную работу

Остапенко Марии Сергеевны

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

на соискание ученой степени **кандидата химических наук**.

по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

1. Актуальность избранной темы.

Аналитический контроль за содержанием микроэлементов в биологических и экологических объектах является актуальной задачей, решение которой, даже на примере частных задач, способствует сохранению и поддержанию здоровья. В настоящее время перспективными являются неинвазивные методы мониторинга микроэлементов и веществ в биологических материалах, в том числе семантические. Решаемая в диссертационном исследовании задача по созданию новых электрохимических сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и селективностью определения микроэлементов в широком диапазоне определяемых содержаний, несомненно, относится к актуальным направлениям современной аналитической химии.

2. Научная новизна.

Впервые новый класс тозилатных солей арендиазония применен для создания органо-модифицированных электродов определения Se, Cu и Hg. Подтверждено влияние времени и способа контакта, концентрации тозилатных солей арендиазония на свойства электрохимического сенсора, а также разработана методика модифицирования электрода.

Созданы новые, с учетом экологической безопасности, органо-модифицированные электроды и изучено распределение модификатора по поверхности органо-модифицированного электрода и его состав современными методами исследования.

Впервые ртутно-графитовый электрод с добавками меди был успешно модифицирован арендиазониевыми тозилатами для вольтамперометрического определения селена в широком диапазоне измеряемых концентраций.

Впервые предложен возможный механизм электродной реакции селена на поверхности органо-модифицированного электрода на основе изучения физико-химических закономерностей электроокисления селена методом циклической вольтамперометрии на графитовом электроде (ГЭ), модифицированном медью, ртутью и арендиазониевыми тозилатами.

3. Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Степень достоверности результатов работы, сделанных выводов и рекомендаций высокая, поскольку работа выполнена на современном оборудовании с тщательным сравнением с литературными данными, результаты которых согласуются между собой. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации обоснованы.

4. Научная и практическая значимость полученных автором результатов.

На основании проведенных исследований предложены алгоритмы методик количественного химического анализа биологических объектов на содержание селена, меди и ртути, которые рекомендованы для применения в рамках фармакокинетических исследований, а также для контроля качества фармацевтических препаратов. Установлены основные рабочие параметры вольтамперометрического совместного определения микроэлементов и предложена методика их определения. Отличительной чертой является сокращение времени анализа одной пробы до 25 минут с сохранением линейного диапазона определяемых концентраций при вольтамперометрическом определении микроэлементов на модифицированном арендиазонием золото-графитовом электроде – от 0.1 до 12 мкг/г. Предложенная методика отличается простотой исполнения, минимальным расходом реактивов и улучшенными метрологическими характеристиками.

В целом, научная и практическая значимость полученных результатов высокая и соответствует мировому уровню исследований.

5. Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям.

В диссертационной работе представлены результаты использования твердого углеродсодержащего электрохимического сенсора, модифицированного солями арендиазония, для совместного определения неорганических элементов различных в биологических объектах. Чувствительность определения ионов меди, селена и ртути с использованием графитового электрода, модифицированного золотом и арендиазониевыми солями с заместителем карбокси-группой, выше по сравнению с другими углеродсодержащими модифицированными электродами. Изучено влияние концентрации тозилатов арендиазония с различными заместителями на получаемый аналитический сигнал. Разработаны условия изготовления нового углеродсодержащего модифицированного электрохимического сенсора. Произведен

расчет эффективной площади поверхности модифицированного электрода, которая оценивалась с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика для обратимого электродного процесса.

В результате проведенных исследований разработан высокочувствительный электрохимический золото-графитовый электрод, который успешно модифицирован арендиазониевыми тозилатами, продемонстрировал высокую чувствительность и селективность по сравнению с существующими аналогами. Изучено влияние концентрации модификатора арендиазоний тозилатов с различными заместителями на аналитические и метрологические параметры разработанных электрохимических сенсорных систем.

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном и практическом уровне, в которой на основании выполненных автором исследований выявлены и обоснованы закономерности создания новых органо-модифицированных электродов и изучены особенности вольтамперометрического поведения неорганических элементов Se, Cu и Hg, с целью разработки методик их количественного определения в биологических объектах

По актуальности решаемых задач, научной новизне, практической значимости полученных результатов, диссертация соответствует требованиям, предъявляемым на соискание автором степени кандидата химических наук. Содержание работы соответствует паспорту специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

6. Личный вклад автора.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии, что отражено в опубликованных работах. Остапенко М.С. определены взаимосвязи..., сформулированы основные положения и выводы диссертационной работы.

7. Соответствие автореферата основному содержанию диссертации.

Автореферат и опубликованные работы полностью и точно отражают содержание диссертации.

8. Достоинство и недостатки в содержании и оформлении диссертации, влияние отмеченных недостатков на качество исследования.

Замечания :

1. Какое соотношение модифицированной площади поверхности электрода к исходной поверхности? Как это соотношение меняется после проведения определения?

2. Какой механизм влияния модифицирующего слоя тозилата на электрохимический сигнал при определении катионов?
3. Поскольку модификатор располагается в виде островков на дефектах поверхности электрода, которые неравноценно меняются от одного электрода к другому, то как это влияет на воспроизводимость результата?
4. Сколько электродов каждого типа задействованы для обоснования механизма модифицирования?
5. Является ли состав Fe_3O_4 стехиометрическим или это усредненный состав? Как это влияет на определение НЧ?

Технические замечания

6. Ссылки 20, 21, 26, 31, 33, 36, Delamar [38], 40, 46, 103 не соответствуют тексту. На небольшую статью 35 несколько масштабных ссылок.
7. Неудачные выражения и термины: С.15. Не метод флуоресцентной спектрометрии, а метод флуоресцентной спектроскопии. Но в тексте речь идет о спектрофотометрии. С.22 «демократичная стоимость», С.26 «Выведенные материалы», С.35 «с точностью до 0,0001 знака», С.53 «химических изображений», с.60 «метод солидной фазы вольтамперометрии», с.60 «с помощью метода введено-найденно была получена метод, и была получена удовлетворительная сходимость с ошибкой определения не более чем, чем, кроме 15%»,
8. С.27 Название «Рисунок 5 – Образование арильного радикала» неверен, т.к. радикал находится в левой части уравнения.
9. В тексте присутствуют различные размерности мг/дм^3 и мг/л .
10. В тексте смешаны понятия валентности и степени окисления катионов металлов.
11. С.78 табл.2. В ряде случаев предел обнаружения совпадает с нижней границей линейного диапазона определяемых концентраций.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на основные результаты и выводы работы.

9. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

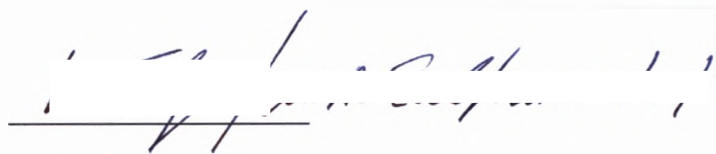
Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация «Модифицированные на основе арендиазония углеродсодержащие электроды для определения неорганических элементов в биологических объектах» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения 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, Гавриленко Михаил Алексеевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.08,

Гавриленко Михаил Алексеевич
д.х.н., профессор Инженерной школы
природных ресурсов ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»



Дата « 05 » июня 2023 г.

634050, Томск, пр. Ленина, 30, НИ ТПУ

Тел.: +7-382-270-17-77 / доб. 2454;

E-mail: glenke@tpu.ru

Подпись Гавриленко М.А. заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
НИ ТПУ



/Е.А. Кулинич/