

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Хамзиной Екатерины Ильясовны «Электрохимические сенсоры на основе модифицированной углеродной платформы для определения синтетических пищевых добавок», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Контроль качества и безопасности продуктов питания является одним из приоритетных направлений в современном химическом анализе, что требует разработки чувствительных и селективных методов определения различных маркерных соединений или их отдельных групп, к числу которых относятся синтетические пищевые красители и добавки. В настоящее время их использование является неотъемлемой частью технологий производства широкого круга продуктов питания. Однако многие красители и добавки способны проявлять токсические свойства при высоких концентрациях. Поэтому оценка содержания этой группы соединений в пищевых продуктах является обязательной. Для решения этой задачи представляется перспективным использовать методы вольтамперометрии с химически модифицированными электродами, так как они просты, экономичны, надежны и достаточно легко миниатюризируются, а также в ряде случаев не требуют сложную пробоподготовку образцов. Большое разнообразие модификаторов электродной поверхности позволяет создавать широкий круг электрохимических сенсоров на пищевые добавки. Таким образом, диссертационная работа Е.И. Хамзиной, посвященная разработке чувствительных электрохимических сенсоров на основе модифицированной углеродной платформы для определения синтетических пищевых добавок и оценке возможностей практического применения таких сенсоров в анализе готовой продукции, представляет научный и практический интерес и, **несомненно, является актуальной.**

Основные достижения диссертанта, которые **определяют научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы**, состоят в создании новых вольтамперометрических сенсоров на основе печатных электродов из нетканого углеродного материала в качестве углеродной платформы с последующей модификацией электрода поверхностно-активными веществами, углеродными наноматериалами, наноккомпозитом графена с фитосинтезированными

наночастицами золота, а также шунгитом для определения ряда синтетических азокрасителей и нитрит-ионов в пищевых продуктах. Автором проведен поиск эффективных модификаторов, обеспечивающих наилучший отклик целевых аналитов, и условий модификации электродной поверхности. Показано, что для определения нитрит-ионов следует использовать углеродный электрод, модифицированный неионогенным поверхностно-активным веществом Triton X-100. Для определения синтетических азокрасителей эффективными модификаторами углеродной платформы оказались графитовая пудра для красителей желтый «солнечный закат» FCF и тартразин, композит функционализированного полидиаллилдиметиламмоний хлоридом графена с фитосинтезированными наночастицами золота в случае понсо 4R и шунгит для красного очаровательного AC. С помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, комплекса электрохимических методов оценены морфология, состав и электрохимические характеристики созданных электродов и показана их эффективность в реакциях переноса электрона. К достижениям автора следует отнести результаты исследования закономерностей электроокисления рассматриваемых аналитов на созданных электродах, позволившие установить природу и стехиометрию соответствующих электродных реакций.

На основе полученных данных были разработаны высокочувствительные вольтамперометрические сенсоры на рассматриваемые синтетические азокрасители и нитрит-ионы, пределы обнаружения которых достигают 0.36–10 нМ. Полученные аналитические характеристики превосходят таковые для других модифицированных электродов и характеризуются относительной простотой изготовления. Показана возможность одновременного определения желтого «солнечного заката» FCF и тартразина. Практическая применимость предложенных сенсоров апробирована на примере определения нитрит-ионов в мясной продукции, а синтетических азокрасителей – в алкогольных и безалкогольных напитках, конфетах и лекарственных средствах. Правильность полученных результатов доказана сопоставлением с результатами независимого спектрофотометрического и ВЭЖХ-определения. Практическая значимость предложенных вольтамперометрических сенсоров подтверждается актами внедрения в учебный процесс и патентом РФ на изобретение.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 163 страницах компьютерной верстки и приложениях на 2 страницах. Работа имеет традиционное строение, включает введение, три главы, заключение, список условных обозначений и сокращений, список литературы и содержит 18 таблиц, 62 рисунка и библиографический список из 234 наименований.

Во *введении* раскрыта актуальность темы диссертации и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. Представлены сведения о методологии и методах исследований, об апробации работы и публикациях по ее теме, кратко описана структура и объем диссертации.

В *первой главе* (литературном обзоре) подробно рассмотрены красители и фиксаторы окраски, применяемые в пищевой промышленности и способы их определения. Особое внимание уделено электрохимическим сенсорам для определения пищевых красителей и нитрита натрия на основе химически модифицированных электродов, обсуждены их достоинства и недостатки. В отдельном подразделе обоснована необходимость разработки новых вольтамперометрических сенсоров для определения синтетических пищевых красителей и нитрит-ионов.

Во *второй главе* описаны реактивы и объекты исследования, приборная база и методы исследования, описаны рабочие условия проведения эксперимента и способы математической обработки полученных данных.

В *третьей главе* представлены полученные результаты и их обсуждение. В ней представлены вольтамперные характеристики рассматриваемых красителей и нитрит-ионов на углеволоконных и модифицированных электродах, характеристики поверхности созданных электродов-сенсоров, полученных комплексом различных методов, аналитические характеристики разработанных вольтамперометрических способов определения целевых аналитов, а также обсуждаются результаты апробации этих подходов на реальных объектах. В каждом разделе главы представлены основные выводы.

В *заключении* диссертации представлено обобщение основных результатов, полученных автором, и отмечены перспективы дальнейшего развития направления исследований.

Обобщая вышесказанное, следует отметить, что научная новизна подходов, их теоретическая и практическая значимость не вызывает сомнений.

Степень достоверности и обоснованности научных положений и выводов, изложенных в диссертации, определяется большим объемом экспериментального материала, полученного с применением современных методов исследования на сертифицированном оборудовании. Результаты согласуются с литературными сведениями. Полученные метрологические характеристики и результаты сопоставления полученных для реальных объектов данных с результатами независимых методов свидетельствуют о достоверности представленных в диссертации результатов.

По работе опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, получен патент на изобретение. Работа прошла достаточную апробацию на профильных научных конференциях и выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда.

Вышеотмеченное позволяет заключить, что полученные Е.И. Хамзиной **результаты являются достоверными, а сделанные выводы обоснованными.**

По диссертационной работе возникли некоторые вопросы и замечания.

1. С. 58, не понятно, почему при расчете предела обнаружения использовали коэффициент 3.3, а не 3? Обычно используется соотношение $3S/k$, как и указано в представленной в работе ссылке 185.
2. По всей работе «оптимальные условия» следовало бы заменить на «рабочие условия», так как они подобраны эмпирически. Оптимизация предполагает решение отдельной задачи с использованием математических методов планирования эксперимента.
3. Раздел 3.1, наилучший отклик нитрит-ионов получен на углеволоконном электроде, модифицированном неионогенным Triton X-100. Почему в случае катионного цетилтриметиламмоний бромида регистрируются меньшие токи окисления, хотя очевидно, что электростатические взаимодействия в этом случае

должны обуславливать более выраженный эффект? И за счет каких эффектов наблюдается рост токов окисления нитрит-ионов в присутствии Triton X-100?

4. С. 68, 88, 122, рассчитанные значения коэффициентов диффузии нитрит-иона, тартразина и красного очаровательного АС составляют $n \times 10^{-2}$ см²/с. Обычно коэффициенты диффузии находятся на уровне 10^{-4} – 10^{-6} см²/с. Чем обусловлены такие высокие значения коэффициентов диффузии аналитов на созданных электродах?
5. Параметры электронного переноса по данным спектроскопии электрохимического импеданса (С. 81, 117) представлены без доверительных интервалов или стандартных отклонений, что затрудняет сопоставление полученных данных. Кроме того, на рисунке 40а для диаграммы Найквиста неверно обозначена ось Y (Z'' вместо $-Z''$).
6. На С. 90, 107, 125 в подрисуночных подписях и в таблицах 9, 12, 16 на С. 91, 108, 126 соответственно не указано, что определение проводилось методом адсорбционной анодной дифференциально-импульсной вольтамперометрии, а не просто дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Собственно говоря, именно стадия адсорбционного концентрирования обеспечивает достигнутые аналитические характеристики красителей.
7. По тексту диссертации встречаются некорректные термины, например, «фармацевтический препарат» вместо «лекарственное средство», «пиковый ток окисления» вместо «ток пика окисления», «критическая мицеллярная концентрация» вместо «критическая концентрация мицеллообразования», в подписях к рис. 42 и 56 указан «механизм» вместо «схема» и т.д.
8. В работе встречаются неудачные фразы и стилистические ошибки, а также единичные грамматические ошибки и опечатки.

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку работы. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Е.И. Хамзиной, посвященная вольтамперометрическим способам определения синтетических пищевых красителей и нитрит-ионов, соответствует специальности 1.4.2. Аналитическая химия (по химическим наукам).

С учетом вышесказанного, считаю, что диссертационная работа Екатерины Ильясовны Хамзиной «Электрохимические сенсоры на основе модифицированной

углеволоконной платформы для определения синтетических пищевых добавок» по объему полученных экспериментальных данных, их новизне, уровню обсуждения, научной и практической значимости соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи в области электроаналитической химии пищевых добавок. Автор работы, Екатерина Ильясовна Хамзина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, доцент,

профессор кафедры аналитической химии

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

Зиятдинова Гузель Камилевна

420008, г. Казань,

ул. Кремлевская, 18

тел. (843) 233-77-36

e-mail: Guzель.Ziyatdinova@kpfu.ru

22 апреля 2024 г.



* Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ", кафедра аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова