

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

*доктора химических наук, доцента Химического института им. А.М. Бутлерова
Зиятдиновой Гузель Камилевны на диссертацию Кифле Александра Берхане
«Влияние «зеленых» металлов, как модификаторов, на электрохимические и
электроаналитические свойства толстопленочных углеродсодержащих
электродов на примере вольтамперометрического определения формальдегида и
никеля», представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия*

Одним из активно развиваемых направлений современной аналитической химии является внедрение «зеленых» подходов. Этот тренд находит отражение и в методах электроанализа, в частности, в использовании «зеленых» или малотоксичных модификаторов электродной поверхности в качестве альтернативы ртутным электродам. В качестве альтернативы хорошо себя зарекомендовали электроды из висмута и сурьмы, характеристики которых сопоставимы с таковыми для ртутных электродов, однако являются менее токсичными. Электрокаталитические свойства металлических покрытий на основе висмута и сурьмы хорошо зарекомендовали себя для решения аналитических задач. Тем не менее, остается нерешенной проблема оценки электрохимических характеристик таких электродов, поскольку традиционные редокс пары (гексаен геррат(II)/(III) и гексаамин рутений(III)/(II)) в таком случае неприменимы вследствие наложения потенциалов редокс-активности медиаторов и растворения металлов. Таким образом, диссертационная работа А.Б. Кифле, посвященная оценке возможностей применения нейтрального красного в качестве обратимой редокс пары для контроля эффективности процессов модифицирования толстопленочных углеродсодержащих электродов «зелеными» металлами, а также разработка вольтамперометрических способов определения формальдегида на предложенных электродах 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 модифицированных электродов на основе толстопленочных углеродсодержащих

электродов с покрытиями из висмута и сурьмы, оценке их характеристик и аналитическом применении. Автором впервые показана возможность использования нейтрального красного в качестве квазиобратимой редокс пары для количественной оценки электрохимических характеристик электродов, модифицированных висмутом или сурьмой, что позволяет контролировать эффективность их создания. Результаты исследования электрохимического поведения нейтрального красного на толстопленочных углеродсодержащих электродах до и после модифицирования висмутом или сурьмой показали изменение природы электродного процесса, в частности, появление адсорбционной составляющей в случае модифицированных электродов. Получена значимая корреляция между морфологическими, электрохимическими и электроаналитическими характеристиками модифицированных висмутом или сурьмой электродов с использованием Ni(II) и формальдегида в качестве модельных аналитов.

Представляет практический интерес предложенный способ вольтамперометрического определения следовых количеств формальдегида, основанный на электровосстановлении гидразона формальдегида на висмут-модифицированном толстопленочном углеродсодержащем электроде. Способ характеризуется высокой чувствительностью и низким пределом обнаружения, что является преимуществом по сравнению с другими способами, базирующимися на прямом электрокатализе на твердых электродах или косвенных методах на стационарных ртутных электродах. Показана применимость разработанного подхода в анализе реальных объектов различной природы (лекарственные средства и объекты окружающей среды) с удовлетворительными показателями правильности и прецизионности. Правильность полученных результатов доказана методом добавок и сопоставлением с результатами независимого спектрофотометрического определения. Практическая значимость предложенного вольтамперометрического способа определения формальдегида в лекарственных средствах подтверждается актом внедрения в учебный процесс ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава России.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 146 страницах компьютерной верстки и приложении на 1 странице. Работа имеет традиционное строение, включает введение, пять глав, заключение, список условных обозначений и сокращений, список литературы. Она содержит 19 таблиц, 42 рисунка и библиографический список из 245 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 формальдегид, его свойства, токсичность, механизм действия на живой организм, источники поступления в окружающую среду. Особое внимание уделено методам определения формальдегида в различных объектах, обсуждены их достоинства и недостатки. Вторая часть литературного обзора посвящена углеродсодержащим электродам, модифицированным висмутом и сурьмой, способам их создания и оценке электрохимических характеристик. В отдельном подразделе описаны свойства нейтрального красного как потенциального редокс зонда для количественной оценки электрохимических характеристик модифицированных висмутом и сурьмой электродов. В заключении первой главы сформулированы задачи исследования.

Во *второй главе* описаны реактивы и объекты исследования, приборная база и методы исследования.

В *главах 3–5* представлены полученные результаты и их обсуждение. Глава 3 посвящена электрохимическим свойствам гидразона формальдегида, образующегося в растворе в присутствии гидразина, на висмут-модифицированном толстопленочном углеродсодержащем электроде. Проведен поиск рабочих условий электроосаждения висмута на электродной поверхности и регистрации вольтамперометрического отклика формальдегида. Рассмотрены аналитические аспекты вольтамперометрического определения формальдегида на

висмут-модифицированном электроде в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Уделено внимание метрологическим характеристикам определения формальдегида и показана возможность практического применения разработанного подхода на реальных образцах (сточная вода и талая вода из снега после фильтрации, бутилированная вода, технический уротропин и лекарственное средство «Эндофальк®»).

Глава 4 посвящена характеристикам толстопленочного углеродсодержащего электрода и электродов, модифицированных висмутом и сурьмой в зависимости от условий их потенциостатического осаждения. Рассмотрены морфология поверхности электродов по данным сканирующей электронной микроскопии, размер и распределение частиц. Вторая часть этой главы сосредоточена на исследовании электрохимических характеристик нейтрального красного как потенциального редокс зонда в условиях циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Полученные результаты позволили автору использовать для вышеуказанных целей нейтральный красный в протонированной форме, который претерпевает окислительно-восстановительные превращения в области отрицательных потенциалов при $\text{pH } 5.0 \pm 0.5$. В этих условиях висмут и сурьма являются электрохимически неактивными.

В пятой главе рассмотрены и сопоставлены электроаналитические характеристики электродов, модифицированных висмутом и сурьмой в различных условиях осаждения, по отношению к модельным анализам: ионам Ni(II) и формальдегида на висмут-модифицированном электроде и ионам Ni(II) на электроде, модифицированном сурьмой. Представляет интерес соотнесение поверхностных характеристик (шероховатость поверхности, степень покрытия, размеров частиц) модифицированных электродов с чувствительностью их отклика на целевые анализы.

В конце каждой 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.

Полученные результаты опубликованы в 3 статьях, в журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, а также докладывались на 3 профильных конференциях: IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022), XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024) и XI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2024» (Екатеринбург, 2024).

Вышеотмеченное позволяет заключить, что полученные А.Б. Кифле **результаты являются достоверными, а сделанные выводы обоснованными.**

По диссертационной работе возникли некоторые вопросы и замечания.

1. В литературном обзоре, на мой взгляд, логичнее было бы поменять местами разделы, посвященные электродам, модифицированным висмутом и сурьмой, и формальдегиду. Все же основная идея работы связана с созданием и характеристиками электродов на основе висмута и сурьмы, а формальдегид лишь один из возможных аналитов.
2. Насколько оправданно использование гидразина в качестве реагента для получения производного формальдегида с позиций «зеленой химии»? Гидразин является высокотоксичным соединением, от использования которого в настоящее время отказываются. Можно ли использовать альтернативные реагенты?

3. В главе 2 отсутствует описание методики проведения вольтамперометрических измерений. Каким образом устранялось влияние растворенного кислорода на регистрируемые вольтамперометрические сигналы в случае немодифицированного толстопленочного углеродсодержащего электрода?
4. Глава 3.2 и глава 5, в дифференциально-импульсной вольтамперометрии, в отличие от циклической, площадь пика не является количеством электричества. Поэтому обозначение площади пика как Q (мкКл) при построении градуировочных зависимостей является некорректным. Следовало бы обозначить площадь пика через S .
5. Из текста диссертации не совсем понятно, почему слой нафiona наносили на электрод до электроосаждения висмута, если предполагается, что нафion должен обеспечить снятие мешающего влияние матрицы в случае анализа «Эндофалька®»? В таком случае логично было бы нанести нафion на поверхность висмут-модифицированного электрода.
6. Таблицы 4.3 и 4.4 (С. 95, 99), значения токов и параметры электрохимического импеданса представлены без доверительных интервалов или стандартных отклонений, что затрудняет сопоставление полученных данных.
7. Исходя из формы диаграмм Найквиста на рис. 4.6 (С. 94) не совсем понятно, почему для моделирования спектра импеданса выбрана представленная на рисунке эквивалентная ячейка Рэндлса?
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 А.Б. Кифле, посвященная оценке влияния висмута и сурьмы, как модификаторов, на электрохимические свойства толстопленочных углеродсодержащих электродов и их вольтамперометрический отклик на формальдегид и никель(II), соответствует пунктам Паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия (по химическим наукам): 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия,

хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др); 10. Анализ органических веществ и материалов; 12. Анализ объектов окружающей среды и 15. Анализ лекарственных препаратов.

С учетом вышесказанного, считаю, что диссертационная работа Кифле А.Б. «Влияние «зеленых» металлов, как модификаторов, на электрохимические и электроаналитические свойства толстопленочных углеродсодержащих электродов на примере вольтамперометрического определения формальдегида и никеля» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития аналитической химии, и по объему полученных экспериментальных данных, их новизне, уровню обсуждения, научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Кифле Александр Берхане, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент, ✓

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

г. Казань, профессор кафедры аналитической химии

Зиятдинова Гузель Камилевна



Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

420008, Республика Татарстан, г. Казань,

ул. Кремлевская, д. 18, +7 (843) 233-77-36

Адрес электронной почты: Guzel.Ziyatdinova@kpfu.ru

«28» ноября 2024 г.

