

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора Стожко Натальи Юрьевны 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

В течение многих лет ртутные электроды широко использовались в электрохимическом анализе благодаря своей высокой чувствительности, широкому диапазону катодной поляризации и идеальной воспроизводимости поверхности. Тем не менее, несмотря на свои уникальные свойства, ртуть токсична и может биоаккумулироваться. Поэтому за последние два десятилетия много усилий было направлено на разработку и использование гораздо менее токсичных вольтамперометрических сенсоров на основе «зеленых» металлов, таких как висмут и сурьма, характеризующихся широкой областью катодных потенциалов, высокой электрокаталитической активностью, способностью к адсорбции органических соединений и малой чувствительностью к растворенному кислороду, для определения ионов тяжелых металлов и электроактивных органических соединений. Дальнейшее расширение области применения указанных вольтамперометрических сенсоров в аналитической практике невозможно без разработки простых, чувствительных и селективных методов контроля различных аналитов, в том числе токсичных, в разнообразных объектах. Изменяя условия осаждения пленок «зеленых» металлов на электропроводящую подложку, исследователи могут получать покрытия с желаемой морфологией и структурой. Однако накопленный обширный экспериментальный опыт свидетельствует о недостаточности информации о структурных особенностях металла-модификатора для прогнозирования электроаналитических характеристик разрабатываемых сенсоров. Количественная оценка их электрохимических характеристик, в особенности электроактивной площади поверхности, может оказаться весьма полезной для решения указанной проблемы. Однако хорошо обратимые окислительно-восстановительные пары, такие как $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ или $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ не пригодны для этой цели, поскольку висмут и сурьма начинают окисляться при потенциалах, которые являются рабочими для «классических» ОВП. Указанное определяет **актуальность** диссертационной работы Кифле Александра Берхане, посвященной разработке нового подхода к оценке электрохимических характеристик вольтамперометрических сенсоров на основе «зеленых» металлов с использованием нейтрального красного (НК) в качестве альтернативной ОВП, выявлению степени корреляции между их электрохимическими /

электроаналитическими характеристиками и новой вольтамперометрической методики количественного определения формальдегида (ФА) в водах, лекарственном препарате и фармацевтическом сырье.

Научная новизна работы состоит в исследовании электрохимического поведения формальдегида в форме его электроактивного гидразона (ГФА), образующегося в растворе при взаимодействии с сернокислым гидразином (ГДР), в качестве аналита и НК, как окислительно-восстановительной пары (ОВП), на поверхности толстопленочных печатных углеродсодержащих электродов (ТУЭ) до и после их модифицирования висмутом (Bi/ТУЭ) или сурьмой (Sb/ТУЭ). Установлено, что НК в протонированной форме подвергается квазиобратимым одноэлектронным окислительно-восстановительным превращениям на поверхности изученных электродов, что позволило впервые использовать его в качестве альтернативной ОВП) для сравнительной оценки электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой при различных потенциостатических условиях предварительного осаждения металлов. Показано, что данные электрохимической импедансной спектроскопии, полученные с использованием НК в качестве ОВП, позволяют оценить степень покрытия углеродсодержащей подложки металлическими пленками, что подтверждается микрофотографиями поверхностей Bi/ТУЭ и Sb/ТУЭ с различной морфологией. Установлена значимая корреляция степени покрытия подложки «зелеными» металлами и дисперсности их частиц с фактором шероховатости поверхности модифицированных электродов и чувствительностью Bi/ТУЭ и Sb/ТУЭ к ионам Ni (II) и формальдегиду как модельным анализам.

К основным достижениям, определяющим *теоретическую и практическую значимость* диссертационной работы, относятся следующие результаты:

Доказана возможность использования НК в качестве квазиобратимой окислительно-восстановительной пары для количественной оценки электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой, вместо «классических» ОВП в том случае, когда их окислительно-восстановительные потенциалы попадают в область растворения этих металлов.

Разработанный подход по использованию НК в качестве альтернативной ОВП позволяет реализовать простой и быстрый мониторинг эффективности процесса модифицирования при создании новых сенсоров на основе «зеленых» металлов.

В результате исследования возможности превращений электрохимически активного производного ФА на поверхности висмута разработана экологически безопасная, недорогая, простая и быстрая методика вольтамперометрического определения следов ФА на Bi/ТУЭ в лекарственном препарате, фармацевтическом сырье и объектах окружающей среды с самым низким пределом обнаружения по сравнению с данными, представленными в литературе для прямого

электрокатализа на твердых электродах и косвенных методов на стационарных ртутных электродах.

Методика электрохимического анализа лекарственных препаратов на содержание ФА внедрена и используется в учебном процессе при подготовке фармацевтических кадров на кафедре Фармации ФГБОУ ВО Уральского государственного медицинского университета Минздрава России в рамках дисциплин «Аналитическая химия», «Общая и неорганическая химия».

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием в работе современных физико-химических и аналитических методов исследования, соответствием между результатами, полученными разными методами на высокотехнологичном оборудовании от известных мировых производителей, хорошим совпадением результатов определения формальдегида в реальных пробах предлагаемым методом и независимым аттестованным методом.

Полученные результаты опубликованы в 3 статьях, в журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 1 статья в журнале, проиндексированном в международной базе данных Web of Science и 2 статьи в журналах, индексируемых в международной базе Scopus, а также докладывались на 3 международных конференциях: IV съезде аналитиков России (Москва, 2022), XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024), XI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа (Екатеринбург, УрФУ, 2024).

Все изложенное позволяет сделать заключение о достоверности положений, выносимых на защиту.

Структура и объем диссертации

Диссертационное исследование содержит введение, пять глав и заключение, 1 приложение, библиографический список из 245 наименований. Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 19 таблиц.

Во **введении** раскрыты актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены токсичность и механизм действия ФА, источники его поступления в окружающую среду, товары медицинского и санитарно-гигиенического назначения. Проведен сравнительный анализ существующих методов количественного определения ФА, в том числе электрохимических. Особое внимание уделено рассмотрению влияния условий электролитического осаждения висмута и сурьмы на морфологию поверхности углеродсодержащих электродов и существующие способы оценки

электрохимических характеристик висмут модифицированных электродов. Описаны электрохимические свойства НК с точки зрения возможной альтернативы «классическим» ОВП для количественной оценки электрохимических характеристик модифицированных «зелеными» металлами электродов. Представлены обоснование, цель и задачи исследования.

Во второй главе представлены сведения о реактивах, материалах, объектах, методологической и инструментальной базе диссертационного исследования.

Третья глава посвящена изучению электрохимических и электроаналитических свойств производного ФА – гидразона формальдегида. Согласно экспериментальным данным электропревращение ГФА происходит посредством необратимого электровосстановления и, в основном, контролируется диффузией. Диссертант приводит результаты выбора условий формирования пленки висмута на поверхности ТУЭ с описанием ее морфологии, состава среды, режимов регистрации вольтамперограмм и оптимизации параметров выбранного режима регистрации. Кифле А.Б. заключает, что площадь пика восстановления ФА на Bi/ТУЭ (аналитический сигнал) прямо пропорционально зависит от концентрации в интервале $0,01\text{--}5,0\text{ мг/дм}^3$ в режиме прямой дифференциально-импульсной вольтамперометрии, что позволяет использовать метод стандартных добавок для определения ФА. Так же автором приведено сравнение разработанной методики определения ФА в лекарственном препарате и техническом уротропине с известными фармакопейными методами.

В четвертой главе представлены результаты исследования физико-химическими методами ТУЭ, как подложки, и ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами в различных условиях потенциостатического предварительного осаждения. Изменение химических и аппаратурных условий процедуры осаждения металлов позволило диссертанту получить пленки с существенно различающейся морфологией, что подтверждено результатами исследования их поверхности методом сканирующей электронной микроскопии. По результатам исследования, выполненного методом циклической вольтамперометрии, автор заключает, что НК в протонированной форме подвергается квазиобратимым одноэлектронным окислительно-восстановительным превращениям на Bi/ТУ и Sb/ТУЭ , в диапазоне потенциалов от $-0,3$ до $-0,8\text{ В}$, в котором висмут и сурьма не электроактивны, и это, по мнению автора, делает принципиально возможным применения НК в качестве альтернативной ОВП для количественной оценки степени обратимости процессов окисления/восстановления электроактивного вещества, изменений сопротивления переносу заряда на границе раздела углеродсодержащие чернила – модификатор, степени покрытия углеродсодержащей подложки металлическими пленками, площади электроактивной поверхности, что и было успешно подтверждено представленными в диссертации экспериментальными данными.

Пятая глава посвящена оценке электроаналитических характеристик ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами в различных условиях осаждения, по отношению к модельным анализам (ионам Ni (II) и ФА) и их сравнению с поверхностными характеристиками изучаемых электродов, такими как степень покрытия поверхности подложки металлами, средними размерами их чешуи и площади электроактивной поверхности. По результатам исследования автор заключает, что сравнение средних значений фактора шероховатости поверхности электродов и их чувствительности к обоим модельным анализам в случае Вi/ТУЭ и Sb/ТУЭ подтверждает высокую степень корреляции между их электрохимическими и электроаналитическими характеристиками.

Задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью. Тем не менее, есть некоторые вопросы и замечания не принципиального характера:

1. Ток восстановления ФА максимален в крайне узкой области значений pH 5.1-5.3, поэтому зависимость $I=f(\text{pH})$ для ФА имеет форму пика. Желательно было объяснить ход этой зависимости.
2. По какой причине не приведен график зависимости тока восстановления ФА от продолжительности концентрирования при потенциалах $-0,5 + -0,6$ В?
3. При изучении мешающего влияния ацetalдeгида, как ближайшего гомолога ФА (таблица 3.2), более правильно было бы проводить оценку по результатам определения концентрации определяемого вещества, вместо измерения аналитического сигнала
4. Для предотвращения влияния на определение ФА высокомолекулярного вещества, содержащегося в лекарственном препарате «Эндофальк», поверхность ТУЭ покрывали нафтионом перед осаждением пленки висмута. Отличаются ли сенсорные характеристики Вi/ТУЭ и Вi-Нафтион/ТУЭ. Может быть, имело смысл использовать Вi-Нафтион/ТУЭ при анализе разных объектов, как более селективный модифицированный электрод?
5. По каким критериям для сравнительной оценки электрохимических и электроаналитических характеристик электродов в качестве модельных анализов были выбраны формальдегид и ионы Ni(II)?
6. Логичнее было бы в диссертационном исследовании вначале изучить ТУЭ, модифицированные в разных условиях осаждения висмута и сурьмы, оценить их электроаналитические характеристики по отношению к модельным анализам, выбрать лучшие и только затем применить их в анализе реальных объектов.

Характеризуя работу в целом, хочется отметить, что диссертация Кишле А.Б. представляет собой рационально спланированное и завершенное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и практическом уровне с привлечением широкого круга современных физико-химических методов. Диссертация и автореферат соответствуют пунктам Паспорта специальности 1.4.2

Аналитическая химия: 12. Анализ объектов окружающей среды; 15. Анализ лекарственных препаратов.

Автореферат и опубликованные работы отражают содержание диссертации. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, экспериментально доказаны.

На основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа А.Б. Кифле «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 задачи, имеющей существенное значение для развития аналитической химии, и по актуальности, объему выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов полностью удовлетворяет требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Кифле Александр Берхане, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет», г. Екатеринбург,
заведующий кафедрой физики и химии
Стожко Наталия Юрьевна.



Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный экономический университет», 620144, Уральский федеральный округ, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62/45, +7 (343) 283-10-13
Адрес электронной почты: spu@usue.ru

«24» мая 2024 г.

Подпись Н.Ю. Стожко удостоверяю

Ученый секретарь ученого совета ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»



Е.А. Надеина