

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук, доцента Дорожко Елены Владимировны 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

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Кифле Александра Берхане посвящена разработке оригинального подхода к оценке электрохимических характеристик вольтамперометрических сенсоров на основе висмута и сурьмы, как «зеленых» металлов, с использованием нейтрального красного в качестве альтернативной окислительно-восстановительной пары и новой вольтамперометрической методики количественного определения формальдегида в форме его электрохимически активного гидразона на висмут модифицированных электродах.

Уникальные свойства формальдегида (ФА) делает его часто используемым веществом при производстве смол различной природы (фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных, меламиноформальдегидных и полиацетальных), используемых в различных производственных секторах, таких как строительные материалы, покрытия, изделия из дерева, текстиль, клеи и автомобильные компоненты. ФА добавляют в пластмассы, клеи, грунтовки, праймеры и лакокрасочные покрытия – краски и лаки. ФА – мощный антисептик, он добавляется в дезинфицирующие средства, используемые для обработки поверхностей. Также это вещество есть в составе некоторых антисептических растворов, присыпок, мазей. Для продления сроков хранения оно вводится в вакцины и прочие препараты. В качестве консерванта и антисептика ФА добавляют в косметическую продукцию. Тем не менее, ФА опасен для человека. Его относят ко второму классу опасности.

ФА может попадать в организм человека через дыхательные пути при вдыхании загрязненного воздуха и через кожу при контакте с веществами, содержащими ФА. ФА может находиться в воде на очистных сооружениях и даже в очищенной бутилированной питьевой воде, в основном из-за окисления органических веществ в процессах озонирования и хлорирования.

Столь широкое использование ФА в различных областях создает необходимость разработки простых и чувствительных методов его контроля в объектах окружающей среды, питьевой воде, бытовых товарах, фармацевтическом сырье и лекарственных препаратах.

Несмотря на то, что различные хроматографические, спектрофотометрические и хемилюминесцентные методики определения ФА зарекомендовали себя как надежные способы определения данного аналита, большие временные затраты на проведение анализа и дорогостоящее оборудование делает их применение затруднительным в рутинном анализе. В связи с этим электрохимические методики,

обладающие экспрессностью, дешевизной и портативностью являются более перспективными.

Решаемые в диссертации задачи по созданию малотоксичных экологически безопасных («зеленых») печатных толстопленочных углеродсодержащих электродов (ГУЭ), модифицированных висмутом и сурьмой (Bi/ГУЭ и Sb/ГУЭ), открывают возможности определения некоторых тяжелых металлов и электроактивных органических соединений простым способом без использования токсичной ртути в составе электрода, без длительной пробоподготовки и без удаления кислорода из электрохимической ячейки, как потенциально мешающего вещества на аналитические сигналы аналитов.

В процессе разработки модифицированных электродов очень важно оценивать их электрохимические характеристики, в особенности, площадь электроактивной поверхности. Поскольку хорошо обратимые «классические» окислительно-восстановительной пары (ОВП) электроактивны в области растворения висмута и сурьмы, разработка нового подхода к оценке электрохимических характеристик вольтамперометрических сенсоров на основе «зеленых» металлов с использованием нейтрального красного (НК) в качестве альтернативной ОВП представляет собой, как научный, так и практический интерес.

В связи с этим цель диссертационной работы: исследование электрохимического поведения гидразона формальдегида на модифицированных висмутом печатных углеродсодержащих электродах для разработки новой вольтамперометрической методики количественного определения ФА в лекарственном препарате и фармацевтическом сырье, сточных, талых, бутилированных водах и оценка возможностей применения НК в качестве альтернативной хорошо обратимой ОВП для контроля эффективности процессов модифицирования электродов «зелеными» металлами – является обоснованной, а тема исследований диссертационной работы актуальной.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, логически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации. Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне с использованием современных физико-химических методов и оборудования. Рекомендации, сформулированные в диссертации, являются логическим завершением разработанных теоретических положений и результатами экспериментальных исследований автора.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Степень достоверности результатов работы, сделанных выводов и рекомендаций высокая, поскольку работа выполнена на современном оборудовании с использованием стандартных образцов и тщательным сравнением с литературными

данными. Экспериментальные результаты согласуются между собой и являются достоверными.

Полученные результаты опубликованы в 3 статьях, в журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science, а также докладывались на 3 всероссийских 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).

Методика электрохимического анализа лекарственных препаратов на содержание формальдегида внедрена в учебный процесс ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России, о чём свидетельствует соответствующий акт внедрения (Приложение А диссертации).

Характеристика структуры и содержания диссертации

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

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цели и задачи исследования. Приведены сведения о научной новизне, практической значимости полученных результатов, положений, выносимых на защиту.

В первой главе (Литературный обзор) приведен анализ публикаций, касающихся физико-химических свойств формальдегида, его токсичности и механизмах действия на организм человека. Подробно описаны источники поступления ФА в окружающую среду. Рассмотрены лекарственные препараты в различных агрегатных состояниях, содержащие уротропин, гидролиз которого приводит к образованию ФА. Особо отмечены работы, посвященные контролю содержания ФА в сточных и талых водах, как маркера загрязненности окружающей среды. Рассмотрены хроматографические (ВЭЖХ и ГХ), спектрофотометрические и люминесцентные методы определения ФА. В разделе «Электрохимические методы» подробно представлена информация об электрокаталитической конверсии формальдегида с участием модифицированных электродов для прямого селективного электрохимического определения ФА.

В разделе «Вольтамперометрия электрохимически активных производных формальдегида на ртутных и углеродсодержащих электродах» автор проводит критический анализ существующих электрохимически активных производных ФА, что оказалось определяющим при выборе экспериментальных условий для определения ФА на Vi/TUЭ . К сожалению автору не удалось в полной мере уделить внимание в литературном обзоре электрохимическим методам определения никеля с использованием «зеленых» электродов. Отмечены основные достоинства «зеленых» электродов, а также вопросы, связанные с условиями нанесения висмута и сурьмы, влияющими на морфологию поверхности рабочих электродов. Приведены 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.

Из данных литературного обзора логично вытекает цель исследования и его задачи.

Во **второй главе** представлено описание используемых электродов, реагентов и материалов, оборудования, изложены экспериментальные методики приготовления рабочих и вспомогательных растворов, растворов модификаторов, условия изготовления Vi/TUЭ и Sb/TUЭ , а также методы пробоподготовки объектов анализа. Используемые методы и модели исследования современны и являются адекватными для решения поставленных задач.

В **третьей главе** представлены данные изучения электрохимических свойств производного ФА – гидразона формальдегида (ГФА), образующегося в растворе при взаимодействии с сернокислым гидразином (ГДР). Описан алгоритм подбора рабочих условий регистрации дифференциально-импульсных вольтамперограмм ФА на Vi/TUЭ . Оценено влияние кислотности ФБР с добавлением ГДР на ток и потенциал восстановления ФА. Рассчитаны некоторые составляющие методики определения ФА: диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения и предел количественного определения. Разработаны вольтамперометрические методики определения ФА в водах, фармацевтическом сырье и лекарственном препарате с использованием Vi/TUЭ .

В **четвертой главе** диссертант приводит характеристику TUЭ , модифицированных «зелеными» металлами, физико-химическими методами (ЦВА, спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ), СЭМ). На основе литературных данных автор выбирает условия осаждения Vi и Sb , позволяющие получать пленки с существенно различающейся морфологией. Грамотно и логично обоснован выбор красителя нейтрального красного (НК) в качестве окислительно-восстановительного соединения для электрохимической характеристики TUЭ , модифицированных Vi и Sb . Автором показано, что редокс процесс НК на TUЭ контролируется диффузией, а на Vi/TUЭ и Sb/TUЭ диффузионные процессы сопровождаются адсорбцией.

В **пятой главе** изложены результаты по электроаналитическим характеристикам TUЭ , модифицированных «зелеными» металлами в различных условиях осаждения, по отношению к модельным анализам: ионам Ni (II) и ФА для Vi/TUЭ и ионам Ni (II) для Sb/TUЭ .

Заключение закономерно вытекает из полученных данных и отражает решение поставленных задач.

Научная новизна исследования

Диссертантом впервые изучено электрохимическое поведение формальдегида в форме его электроактивного гидразона на поверхности Vi/TUЭ . Показано, что процесс электрохимического восстановления гидразона формальдегида необратим и

контролируется преимущественно диффузией. Методом циклической вольтамперометрии автором установлено, что нейтральный красный в протонированной форме подвергается квазиобратимым одноэлектронным окислительно-восстановительным превращениям на поверхности ТУЭ до и после его модифицирования «зелеными» металлами.

Автором показано, что процесс электрохимического превращения нейтрального красного на немодифицированных ТУЭ контролируется диффузией, в то время как для ТУЭ, модифицированных Vi или Sb , диффузионный процесс сопровождается адсорбцией. НК впервые использован в качестве альтернативной окислительно-восстановительной пары для сравнительной оценки электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных Vi или Sb при различных потенциостатических условиях предварительного осаждения металлов.

Впервые показано, что данные электрохимической импедансной спектроскопии, полученные с использованием нейтрального красного в качестве окислительно-восстановительной пары, позволяют оценить степень покрытия углеродсодержащей подложки металлическими пленками, что подтверждается микрофотографиями поверхностей Vi/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 Vi/ТУЭ и Sb/ТУЭ к ионам Ni (II) и FA как модельным анализатам.

Замечания по диссертации

Оценивая актуальность, научную новизну и практическую значимость диссертационной работы Кифле Александра Берхане и оценивая выполненную работу положительно, хочется обратить внимание на некоторые возникшие вопросы и замечания:

1. Автор рассуждает о степени покрытия поверхности ТУЭ частицами Vi с учетом их формы и размера на основании анализа изображений поверхности до и после модификации методом СЭМ. При этом использовались снимки в различных масштабах (рис. 4.1, стр. 86 диссертации), либо без четкого обозначения масштаба (рис. 3.6, стр. 71 диссертации), что делает затруднительным в некоторых случаях чтение изображений. В каком режиме записывались СЭМ или с использованием какого детектора электронного микроскопа, чтобы допустить, что элементы с более высоким атомным весом видны как более яркие пятна?
2. Предложенная автором методика осаждения Vi на ТУЭ предполагает время электролиза 10 минут для последующего определения FA в различных объектах анализа. Однако, при исследовании влияния pH на токи восстановления ГФА использовали время электролиза – 8 минут. На сколько критично соблюдение условий времени электролиза Vi в окне от 8 до 12 минут на аналитические составляющие методики: диапазон определяемых содержаний FA , предел обнаружения, предел количественного определения?

3. Автор приводит экспериментальные зависимости величины тока ГФА от кислотности раствора, которая достигает оптимальных значений при pH $5,2 \pm 0,1$. Чем обусловлено падение предельных токов восстановления ГФА почти в два раза при pH 4,58 и 5,74 (рис. 3.8, стр. 73 диссертации)? Эти значения также соответствуют кислой среде.
4. Какие значения ПДК ФА в пробах воды? Из текста диссертации не ясно можно ли использовать вольтамперометрическую методику с Vi/ТУЭ для определения ФА в воде на уровне ПДК?
5. Насколько правомочно использовать уравнение Рэндлса – Шевчика (уравнение 4.1 стр. 93 диссертации) для расчета площади электроактивной поверхности электродов с квазиобратимыми электродными процессами НК?
6. Чем обусловлен узкий диапазон частот от 0,1 до 106 Гц, который как правило используют для оценки элементов R_{ct} и W ? Однако в эквивалентной схеме Рэндалса включены и другие элементы (R_s и Q), которые можно оценить на более высоких частотах (рис.4.7, стр. 98 диссертации).
7. Как осуществлялась регенерация поверхности разработанных электродов между снятием вольтамперных кривых и между анализами? Как долго можно использовать электроды Vi/ТУЭ и Sb/ТУЭ для рутинных аналитических задач?

Заключение

Диссертация Кифле Александра Берхане «Влияние «зеленых» металлов, как модификаторов, на электрохимические и электроаналитические свойства толстопленочных углеродсодержащих электродов на примере вольтамперометрического определения формальдегида и никеля», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Достижение поставленной в диссертационном исследовании цели сопряжено с решением целого комплекса задач, имеющих теоретическое и прикладное значение.

Диссертация и автореферат соответствуют пунктам Паспорта специальности 1.4.2 Аналитическая химия: 2. Методы химического анализа; 9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; 10. Анализ органических веществ и материалов; 12. Анализ объектов окружающей среды; 15. Анализ лекарственных препаратов.

Автореферат диссертации Кифле Александра Берхане полностью соответствует тексту диссертации, отражает ее основное содержание, имеет логически грамотное построение и последовательность изложения результатов исследования.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, объему и уровню выполненных исследований, публикации результатов в научной печати диссертация Кифле Александра Берхане удовлетворяет требованиям п.9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Кифле Александр Берхане, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент,

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет», г. Томск,

доцент отделения химической инженерии

Инженерной школы природных ресурсов

Дорожко Елена Владимировна.

Е.В. Дорожко

Я, Дорожко Елена Владимировна, даю свое согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,

634050, Томская область, г. Томск,

просп. Ленина, д. 43а, +7 (3822) 701777 Вн.т. 1474

Адрес электронной почты: evd@tpu.ru

«22» ноября 2024 г.

Подпись Дорожко Е.В. заверяю:

И.о. ученого секретаря ТПУ _____

Новикова В.Д.



Новикова В.Д.