

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Бухариновой Марии Александровны
«Моделирование электродных процессов на наночастицах золота и сенсоры
на их основе для определения аскорбиновой и мочевой кислот»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

В настоящее время наблюдается заметный перенос внимания исследователей и разработчиков электрохимических сенсоров на вопросы изучения именно особенностей протекания электродных процессов с участием ультрамикро- и наночастиц таких металлов, как золото, серебро, висмут и других совместно с их агрегатами. И хотя уже на данный момент сформированы определенные теоретические представления об электрохимии собственно наночастиц металлов, в рамках которых обосновано проявление размерного эффекта, остается актуальным поиск приемов создания электрохимических аналитических систем с прогнозируемыми чувствительностью и селективностью для использования в процедурах оценки безопасности и качества пищевых продуктов, объектов окружающей среды.

В этой связи особую роль играет применение математического моделирования, описывающего свойства, взаимосвязи, структурные и функциональные параметры объекта моделирования. Целесообразность применения математических методов в электрохимическом анализе обусловлена необходимостью учета и управления системой с множеством элементов и факторов, влияющих на формирование аналитического сигнала. В этой связи диссертационная работа Бухариновой М.А. вносит существенный вклад в установление особенностей и механизмов протекания электропревращения аналитов на наноструктурированной поверхности и прогнозирования сенсорных свойств модифицированных электродов.

Кроме того, стоит отметить актуальность работы и в направлении развития электроаналитической химии и нового поколения модифицированных соответствующими наночастицами сенсоров. До сих пор разрабатываются новые, более усовершенствованные способы модифицирования поверхности электродов различной природы и строения, однако при этом огромной проблемой остается возможность управления характеристиками и свойствами создаваемых наноконструкций.

Представленная к защите диссертационная работа является частью исследований в рамках проекта Министерства образования и науки РФ № 1458 (2014–2016 гг.), выполнялась при поддержке грантов РФФИ 13-03-00285_A (2014–2015 гг.), 16-33-00587_мол_a (2016–2017 гг.), 17-03-00679_A (2017–2019 гг.).

Работа построена традиционным образом, изложена на 128 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 3 глав с обсуждением результатов исследований автора и списка цитируемой литературы (186 ссылок).

Обсуждению собственных результатов предшествует исчерпывающий *литературный обзор* (глава 1) о методах синтеза наночастиц золота, их свойствах в сравнении с объемным металлом и описаны размерные эффекты. Представлен анализ теоретических подходов к изучению металлических наночастиц и особенностей процессов электропревращения с их участием. Обсуждены различные методы, используемые для определения аскорбиновой и мочевой кислот, особое внимание уделено рассмотрению характеристик разнообразных модифицированных электродов, применяемых при электрохимическом определении этих объектов, их преимущества и недостатки.

Обширный экспериментальный материал по способам синтеза наночастиц золота (и цитратный метод Туркевича, и, что особенно интересно, «зеленый» синтез, в котором используется экстракт из листьев земляники с высокой антиоксидантной активностью в качестве восстанавливающего и стабилизирующего агента) и процедурам приготовления модифицированных электродов охарактеризован и обоснован комплексом современных физико-химических методов, представленным в главе 2 (*экспериментальной части*). Для установления строения и характеристик полученных соединений автор использовал совокупность данных различных физико-химических методов: спектрофотометрии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и метода динамического рассеяния света. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений. Сведения об используемых методиках и условиях эксперимента также представлены в главе 2.

Обсуждению результатов собственных исследований соискателя посвящены *главы 3, 4 и 5*. Основные *научные достижения* представленного исследования заключаются в следующих моментах.

1. Автор в достаточной степени осуществил комплекс исследований по проверке адекватности предложенной физико-математической модели (основанной на термодинамическом подходе Брайниной Х.З.) и правомерности ее использования, то есть согласуются ли результаты эксперимента на примере рассмотрения процессов электроокисления нитрит-ионов, аскорбиновой и мочевой кислот на макро- и наноструктурированных электродах с теоретическими следствиями из модели в пределах определенной точности. При сопоставлении рассчитанных в соответствии с предложенной моделью и экспериментальных вольтамперограмм установлено, что процесс электроокисления нитрит-ионов на макро- и наноструктурированной поверхности включает пассивацию электрода (Au-диск, толсто пленочный углеродсодержащий электрод, стеклоуглеродный электрод) адсорбированным продуктом электроокисления, при этом химические стадии и наноэффекты не наблюдаются. В то же время окисление аскорбиновой (электроды Au-диск, стеклоуглеродный электрод, электрод типа Ultra Trace) и мочевой кислот (электроды Au-диск, стеклоуглеродный электрод) протекает по чисто электрохимическому механизму без каталитической стадии и с наноэффектами. Наноэффекты проявляются в уменьшении перенапряжения элект-

тродного процесса (сдвиге потенциала окисления вещества в катодную сторону).

2. Используемый автором подход с применением математического моделирования позволил выявить особенности электрохимических процессов, протекающих на поверхности электродов, модифицированных наночастицами золота. Установлено, что в случае электродного процесса окисления мочевой кислоты подложка не оказывает влияния на скорость процесса, и проявление размерных эффектов происходит в меньшей степени по сравнению с аскорбиновой кислотой. Данный факт может быть использован для управления селективностью определения индивидуальных веществ/кислот и при разработке сенсоров для определения аскорбиновой и мочевой кислот при их совместном присутствии.

3. Хотелось бы отметить исследования автора по разработке сенсора фито-Au/УВЭ (подложка - углеродная вуаль), для которого наночастицы были получены экологичным методом «зеленого» синтеза с использованием экстракта из листьев земляники, в связи с чем такие наночастицы являются биосовместимыми и низкотоксичными. Выявлено, что модифицирование углеродной вуали наночастицами фито-Au приводит к увеличению рабочей площади поверхности. Это способствует возрастанию электрохимической активности и чувствительности предлагаемого сенсора, при этом сам фито-Au/УВЭ является электрохимически инертным.

В качестве *практической значимости* работы особую ценность представляют исследования автора по разработке модифицированных соответствующими наночастицами сенсоров, которые могут быть использованы для прямого анализа на определенные компоненты биологических сложных жидкостей.

1. Так, включение в технологию получения сенсора на мочевую кислоту нафiona (катионообменного полимера) позволило разработать новый электрод 2.5%Nf/цит-Au/ТУЭ, который обладает рядом очень ценных при организации экспресс-тестирования свойствами, а именно не содержит быстро деградирующих ферментов, не требует длительных процедур подготовки модификатора и модифицирования. Главное преимущество в отличие от большинства известных модифицированных толсто пленочных углеродсодержащих электродов, используемых только в анализе урины, разработанный сенсор позволяет анализировать и сыворотку крови, и определять мочевую кислоту в молоке без предварительных операций разделения и концентрирования.

2. Для оценки пищевой ценности продуктов и медицинской практики очень важным является измерение точного количества аскорбиновой кислоты (например, в лекарственных препаратах и биологических жидкостях). Аналитической проблемой при этом становится низкое содержание аскорбиновой кислоты в многокомпонентных образцах и высокие требования к специфичности и чувствительности применяемых методов определения. У разработанного автором фито-Au/УВЭ предел обнаружения и диапазон линейности не только сопоставимы, но и лучше по сравнению со многими

другими модифицированными электродами. В сравнении с представляемым в данной работе цит-Au/УВЭ (на основе метода Туркевича) этот электрод обладает в 4 раза более низкими пределами обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) и в полтора раза более высокой чувствительностью, обладает более хорошей воспроизводимостью сигнала при минимальной концентрации аскорбиновой кислоты (1 мкМ).

Выводы соответствуют полученным в работе результатам.

Диссертационная работа и автореферат написаны хорошим научным языком, практически лишены методических и стилистических недостатков.

По диссертации Бухариновой М.А. имеются следующие вопросы и замечания:

1. В чем состоит ценность и необходимость проведения исследований процессов электроокисления нитрит-ионов, если эти исследования не были применены для разработки конкретного сенсора?

2. При проведении оценки адекватности используемой физико-математической модели (математическое моделирование) были использованы одни типы электродов (Au-диск, толсто пленочный углеродсодержащий электрод, стеклоуглеродный электрод), а при разработке сенсора для определения аскорбиновой кислоты – углеродная вуаль. Исследования показали, что рассматриваемый электрохимический процесс окисления аскорбиновой кислоты в присутствии фито-Au/УВЭ является диффузионно-контролируемым, но не представлено теоретическое описание особенностей процессов электроокисления вещества – применялось ли при этом математическое моделирование?

3. Есть ли ограничения при использовании «зеленого» синтеза наночастиц, насколько он «привязан» к качеству применяемого растительного сырья? На сколько этот метод унифицирован, может ли быть применен для создания сенсоров по определению другой категории веществ?

4. Какие Вы видите организационные, технологические препятствия при промышленном производстве и внедрении в практику разработанных Вами сенсоров? Оценивали ли Вы стоимость предлагаемых методик и материалов?

Отмеченные по ходу обсуждения замечания не затрагивают существа работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне с привлечением самых современных физико-химических методов исследования, и характеризующей диссертанта как высоквалифицированного исследователя, умеющего формулировать и решать самые сложные проблемы, возникающие на стыке различных химических дисциплин – аналитической химии и химии поверхности твердого тела. Автореферат диссертации и опубликованные работы адекватно отражают ее содержание. Автореферат соответствует тексту диссертации.

Высказанные вопросы и замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком научном уровне. Полученные ре-

зультаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Выводы 1-7, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации. Полученные результаты опубликованы в печати. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и по актуальности решаемой проблемы, объему проведенных исследований и уровню научной значимости удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ» (приказ ректора УрФУ № 879/03 от 21.10 2019), а ее автор Бухаринова Мария Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Первова Инна Геннадьевна

доктор химических наук, специальность 02.00.01 – Неорганическая химия,
доцент

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

директор химико-технологического института

Тел.: (343) 221-21-85, e-mail: pervovaig@m.usfeu.ru

20 ноября 2020 г.

Подлинность подписи Перовой И.Г. удостоверяю:

Заместитель начальника КПУ УГЛТУ

Полтараднева Т.С.

