

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Комковой Марии Андреевны
"Наноразмерные катализаторы на основе гексацианоферратов переходных
металлов для высокоэффективных сенсоров на пероксид водорода"
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

Определение пероксида водорода представляет важную аналитическую задачу вследствие его широкого применения в промышленном производстве и высокой значимости уровня H_2O_2 для диагностики и лечения многих пульмонологических заболеваний. Амперометрический метод детекции с использованием электродов на основе берлинской лазури (БЛ) является наиболее чувствительным и селективным, позволяет работать в широком диапазоне концентраций аналита. Таким образом, выбранное диссидентом направление исследований по поиску новых катализаторов среди аналогов БЛ - гексацианоферратов переходных металлов, обладающих более высокой механической и операционной стабильностью и синтез биомиметиков на их основе является **актуальным и важным для современной аналитической химии**.

Автором сформулирован и успешно решен ряд научно-исследовательских задач фундаментального и прикладного характера. **Научная новизна** представленного исследования бесспорна, поскольку получены новые знания следующего характера:

- Установлено, что только гексацианоферрат (ГЦФ) железа (берлинская лазурь) является электрокатализатором восстановления пероксида водорода. Использование в качестве матрицы каталитически неактивных гексацианоферратов переходных металлов позволяет синтезировать электрокатализические покрытия, обладающие высокой стабильностью при непрерывном определении миллимолярных концентраций пероксида водорода в нейтральных рН.

- На примере гексацианоферратов переходных металлов (Fe, Ni, Cu) впервые предложен полностью электрохимический недеструктивный подход к оценке сплошности покрытия электрода, на основе метода спектроскопии электрохимического импеданса. Получена обратная зависимость величины переноса заряда от количества осаждаемого вещества, обусловленная увеличением площади границы электрод|материал. Это позволяет определять степень модификации рабочего электрода без привлечения микроскопических методов исследования.

- Разработана система электроанализа аэрозоля для неинвазивной диагностики пульмонологических заболеваний, в основе которой лежит объединение электродов сенсора капиллярными волокнами, содержащими электролит и обеспечивающими проводимость в присутствии влажного воздуха, имитирующего выдох человека. Разработанная электроаналитическая система позволяет определять H_2O_2 непосредственно в аэрозоле, минуя стадию конденсации.

- Предложен подход к использованию (био)сенсоров на основе берлинской лазури в режиме генерации мощности. Короткое замыкание рабочего электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения обеспечивает работу сенсора при оптимальном потенциале без потенциостата, что позволяет упростить конструкцию сенсора, сохранив при этом высокие показатели чувствительности и селективности определения, а также добиться увеличения соотношения сигнал/шум в 5-10 раз.

- Осуществлен каталитический синтез наночастиц берлинской лазури, каталитическая активность которых в 200 раз превосходит ферментативную и на порядок - известных ранее аналогов. синтезированные наночастицы не обладают оксидазной активностью и могут быть использованы в растворах с нейтральными pH.

Высокий уровень теоретической и практической значимости обусловлен созданием сенсора на основе БЛ/ГЦФ Ni, обладающего высокой операционной стабильностью и воспроизводимостью, в том числе и при масштабировании. Разработан подход к оценке сплошности электроактивных покрытий методом спектроскопии электрохимического импеданса, не требующий привлечения электронной микроскопии. Это позволяет снизить операционные и трудозатраты, а также исследовать образцы сложной геометрии. Создана электроаналитическая система для определения H_2O_2 с помощью сенсоров на основе ГЦФ в аэрозоле, минуя стадию концентрирования пробы. Разработанная система перспективна для использования в качестве инструмента неинвазивной диагностики пульмонологических заболеваний. Разработан универсальный подход к использованию (био)сенсоров на основе берлинской лазури в режиме генерации мощности. Синтезированы нанозимы на основе БЛ, значительно превосходящие природный фермент и ранее известные аналоги по каталитической активности и стабильности.

Планирование экспериментов, полученные результаты и уровень их обсуждения характеризуют диссертационную работу как соответствующую специальности 02.00.02 – Аналитическая химия. Работа изложена лаконично, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка литературы (171 ссылка). Диссертация представлена на 145 страницах машинописного текста, включая 80 рисунков и 5 таблиц. Автореферат в полной мере отражает структуру и содержание диссертации.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 6 статей в высокорейтинговых зарубежных реферируемых научных журналах, входящих в список ВАК Минобрнауки РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 13 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Вопросы и замечания по работе:

1. Проводилась ли апробация разработанных подходов и сенсоров на реальных объектах? Каким образом можно уменьшить влияние матрицы пробы на аналитические характеристики разработанных аналитических устройств и насколько это необходимо?

2. Наблюдался ли "размерный эффект" при использовании и хранении наночастиц берлинской лазури? В чем он проявлялся и как его избежать?

Диссертационная работа Комковой Марии Андреевны по актуальности решаемой проблемы, объему проведенных исследований, уровню научной значимости **соответствует** требованиям пункта 2 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, и **может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа**, в которой содержится решение задачи, имеющее существенное значение для развития методов определения пероксида водорода и разработке сенсоров на их основе. Комкова Мария Андреевна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

16.04.2018 г.

Алиса Николаевна Козицина

Кандидат химических наук,

доцент кафедры аналитической химии

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Тел. 8 (343) 375 97 65

a.n.kozitsina@urfu.ru

Подпись доцента кафедры аналитической химии

Уральского федерального университета имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина» к.х.н. Козициной А.Н. заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета УрФУ

Н.Н. Озерец

