

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бизиной Екатерины Вячеславовны «Применение магнитных углеродных нанокompозитов в иммуно- и ПМО-сенсорах для определения антибиотиков и природных токсинов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Выраженная тенденция к автоматизации, миниатюризации и повышению производительности химического анализа, наблюдаемая в современной аналитической химии, диктует необходимость разработки новых сенсоров для экспрессного, недорогого и вместе с тем чувствительного и селективного определения приоритетных аналитов, к которым, в частности, относятся антибиотики и природные токсины. Хорошими перспективами в данном отношении обладают пьезоэлектрические сенсоры, которые уже успешно зарекомендовали себя для решения важных задач аналитической химии. Эффективность сенсоров данного типа напрямую определяется качеством распознающего слоя и особенностями его строения. Интересные возможности в плане создания функциональных материалов, обладающих улучшенными характеристиками, предоставляют нанокompозиты. Это обуславливает необходимость проведения научных исследований по созданию и применению нанокompозитов в качестве распознающего слоя пьезоэлектрических и других сенсоров. При этом с практической точки зрения перспективна разработка подходов к упрощению процедур синтеза распознающего слоя и его регенерации.

В связи с этим тема рассматриваемой диссертационной работы, посвященной созданию пьезоэлектрических иммуно- и ПМО-сенсоров с распознающим слоем на основе магнитных углеродных нанокompозитов, сформированным под действием внешнего магнитного поля, для определения остаточных концентраций антибиотиков и природных токсинов в пищевой продукции, несомненно, является **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что показана возможность и изучены особенности формирования распознающего слоя пьезоэлектрических сенсоров на основе магнитных углеродных нанокompозитов (МУНК) под действием внешнего магнитного поля. Выявлены закономерности влияния условий синтеза распознающего слоя на его функциональные характеристики. Кроме того, предложен и обоснован подход к получению наносфер полимера с молекулярными отпечатками (ПМО) в качестве селективных

искусственных рецепторов пьезоэлектрического сенсора для определения антибиотиков.

Практическая значимость диссертационной работы связана с тем, что разработаны новые способы формирования распознающего слоя пьезоэлектрических сенсоров на основе МУНК и наноструктур ПМО для определения биологически активных соединений. Разработаны методики определения антибиотиков и природных токсинов с применением созданных пьезоэлектрических сенсоров. Причем практическая значимость способа определения ципрофлоксацина подтверждена патентом РФ.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования, единообразием средств измерений, а также согласованностью между полученными результатами и литературными данными. Научные положения, выдвигаемые в диссертации, выводы и рекомендации обоснованы.

Диссертационная работа изложена на 113 страницах текста, содержит 31 рисунок и 16 таблиц и состоит из введения, 3 глав, заключения, и списка литературы. Во введении сформулированы цель и задачи исследования. Обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. Первая глава включает информативный и критически написанный обзор литературы по применению наноматериалов в химических и пьезоэлектрических сенсорах, включая разделы, освещающие использование в этих сенсорах ПМО и наноматериалов. Обзор литературы завершается заключением, логично резюмирующим приводимый информационный материал. Во второй главе даны сведения об объектах исследования, реагентах, аппаратуре и технике эксперимента. Представленный материал хорошо детализирован и позволяет при необходимости воспроизвести выполненные эксперименты. В третьей главе подробно рассмотрены и обсуждены научные данные, полученные по результатам исследований, включая синтез магнитных наночастиц и их композита с углеродными нанотрубками, формирование распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора, как с участием иммунореагентов, так и с применением ПМО, оптимизацию условий детектирования аналитов и оценку аналитических характеристик разработанных методик.

Результаты исследований Е.В. Бизиной прошли хорошую апробацию. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК и/или библиографические базы данных РИНЦ, Scopus, Web of Science,

а также 14 тезисов докладов на конференциях. Практическую значимость работы подтверждает наличие патента на изобретения.

Диссертационная работа Е.В. Бизиной характеризуется рядом достоинств. Так, обращает на себя внимание широта охвата перечня синтезированных материалов и методов их получения. Было выбрано 4 типа углеродных нанотрубок, изучали 2 метода синтеза магнитных наночастиц, 2 варианта модифицирования (без и с использованием оболочки силикагеля), 3 способа перевода магнитного углеродного нанокомпозита в дисперсное состояние, 2 типа конъюгатов определяемых веществ, 2 варианта получения структур типа «ядро – оболочка» с молекулярными отпечатками веществ, в том числе структур с метакрилатным и силикагелевым импринтированным слоем. Следует отметить также смелость автора в выборе стратегий создания селективного и эффективного распознающего слоя, что в случае сложных композитных материалов, о которых идет речь в диссертации, требует высокой квалификации исследователя (а надо подчеркнуть, что некоторые нанокомпозиты, действительно, сложные – например, для определения макролидов предложены композиты 3-х независимых наноструктур – углеродных нанотрубок, магнитных наночастиц и распознающих частиц типа «ядро-оболочка», уже являющихся сами по себе нанокомпозитом).

По работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. В отличие от магнитной твердофазной экстракции, где от магнита требуется только количественно отделить сорбент, в данном исследовании магнит, расположенный под пьезоэлектрическим сенсором, участвует непосредственно в формировании покрытия сенсора, отвечает за его качество и может таким образом напрямую влиять на аналитические характеристики системы. Поэтому следовало бы в экспериментальной части указать рабочие характеристики магнита, такие как магнитная индукция, размеры, тип намагничивания. Также стоило указать расположение полюсов магнита относительно ячейки.

2. Из работы непонятно, каким образом оценивали нижнюю границу определяемых содержаний и предел обнаружения. Например, из рис. 16а диссертации, показывающего градуировочный график для определения ципрофлоксацина, видно, что точки 5 и 50 нг/мл лежат на одном уровне, при этом за нижнюю границу определяемых содержаний принято 5 нг/мл. Кроме того, достаточно большой разброс экспериментальных результатов относительно прямой также говорит о невозможности принять 5 нг/мл за нижнюю границу при ее оценке

традиционным способом. Помимо этого, хотелось бы уточнить, насколько значимы в таком случае десятые доли в значениях пределов обнаружения?

3. Для расчета молярной концентрации поверхностных отпечатков (R , мкмоль/см²) в полимерах с молекулярными отпечатками необходимо было знать удельную площадь поверхности рецепторного слоя, которая, вероятно, сильно отличается от площади поверхности исходного электрода за счет сформированных наноструктур. Каким методом оценивали эту величину? В диссертации это не указано.

4. Не вполне понятно, каким образом спектр поглощения предполимеризационной смеси характеризует оптимальное соотношение компонентов при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками? Доказана ли связь интенсивности спектра поглощения с качеством и количеством доступных отпечатков после синтеза ПМО? Следует также заметить, что оптическая плотность варьируется в зависимости от условий синтеза в пределах 0,04 – 0,1 единицы при ее абсолютных величинах 2,5 – 2,6. Подобные малые изменения на фоне интенсивного сигнала не следует считать надежными.

5. Несмотря на грамотное и четкое изложение материала, текст диссертации не лишен некоторых недостатков. Например, встречаются не вполне корректные термины и словосочетания: «супермагнетизм» (вместо «суперпарамагнетизм»), «частицы с повышенной конверсией» (вместо «ур-конверсионные частицы» или «частицы с ur-конверсией»), «трудоемких операций прохождения колонки»; введенные в экспериментальной части аббревиатуры для антител «анти-Цип», «анти-АК», «анти-Пен G» используются далее только 1 раз, также аббревиатуры АЦН и ТОЛ для ацетонитрила и толуола используются далее всего 1 раз – вводить такие аббревиатуры смысла не было; в методике синтеза ПМО на ядрах Fe₃O₄ для количества реагентов дана размерность «моль», что отвечает очень большим массам (например, можно рассчитать, что на 50 мг наночастиц приходится по этой методике почти 500 г ЭГДМА), вероятно, количества должны были быть в «ммоль».

Тем не менее, сделанные замечания не снижают положительной оценки диссертации. Работа Е.В. Бизиной выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Автореферат диссертации и публикации автора в достаточной мере отражают содержание диссертации.

В целом, диссертационная работа Е.В. Бизиной «Применение магнитных углеродных нанокompозитов в иммуно- и ПМО-сенсорах для определения

антибиотиков и природных токсинов» отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития пьезоэлектрических сенсоров, диссертация представляет собой законченное исследование, а ее автор, Бизина Екатерина Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Главный научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

Апяри Владимир Владимирович



25.12.2023

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии
Телефон: +7 (495) 939-46-08, e-mail: apyari@mail.ru

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Подпись Апяри В.В. удостоверяю.

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
профессор



С.С. Карлов