

ОТЗЫВ

официального оппонента Зуева Бориса Константиновича

на диссертацию Силиной Юлии Евгеньевны на тему «Микроаналитические тест-средства на основе наноструктурированных органо-неорганических гибридных пленок», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (Химические науки)

Подавляющее большинство сенсорных анализаторов при анализе различных аналитических объектов используют рецептор (тонкий чувствительный слой) на поверхности твердого тела. На рецепторе происходит обратимая реакция при взаимодействии его с аналитом, которая формирует аналитический сигнал, чаще всего электрохимический. Поэтому поиск принципиально новых пленок на поверхности твердого тела, выполняющих роль рецептора, является актуальной задачей аналитической химии. Очень важно для определения каких химических соединений создается чувствительная пленка (рецептор) и с какими методами анализа созданные пленки могут сочетаться. В работе выбраны аналиты, определение которых необходимо в биотехнологии, фармакологии, здравоохранении, биохимии, в первую очередь, определение целого ряда физиологически значимых низкомолекулярных биомолекул, что также говорит об актуальности данного исследования.

Цель работы – разработка, создание и применение в анализе функциональных наноструктурированных органо-неорганических гибридных (ОНГ) пленок с заданной структурой и свойствами. Для выполнения были сформулированы задачи, включающие 6 пунктов. Наиболее важной задачей с позиции аналитической химии является разработка аналитических решений для мониторинга, контроля и определения биомолекул с применением микроаналитических устройств на основе ОНГ пленок, получаемых одностадийным методом синтеза.

Помимо создания пленок, для анализа электрохимическими методами в работе представлен большой раздел, посвященный использованию пленок в качестве подложки, на которую наприсится анализируемое вещество и осуществляется лазерная десорбция/ионизация с поверхности пленки с последующей масс-спектрометрической регистрацией ионов. Это направление также является актуальным в аналитической химии.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, приложения. 329 библиографических наименований включает список цитируемой литературы.

Большое внимание в работе уделено созданию гибридных органо-неорганических (ОНГ) пленок. В работе представлен одностадийный синтез из смешанных электролитов, позволяющий в одной процедуре осадить все компоненты и получить ОНГ пленки с воспроизводимой структурой. При получении пленки в работе указывается, что аналитические характеристики биосенсора зависят не только от присутствия фермента, специфичности и чувствительности обнаружения целевого аналита, но также определяется воспроизводимостью процедур синтеза функциональной пленки. Небольшие изменения в архитектуре пленки, вызванные, например, различием в температуре или влажности во время синтеза, условиями эксплуатации или хранения, могут привести к существенным различиям в электрохимическом поведении нанобиосенсоров. Поэтому было важно оценить воспроизводимость процедуры электрохимического синтеза при одностадийном изготовлении нанобиосенсоров из растворов смешанных электролитов.

Для проверки стабильности и однородности распределения компонентов в полученной чувствительной ОНГ пленке предложен оригинальный методический подход, основанный на методе лазерной абляции LDI-MS сканирования поверхности пленки. Также, хотелось бы отметить исследования, характеризующие долговременную стойкость чувствительного слоя по вымыванию ферментов и полимеров (органических компонентов) с поверхности чувствительной пленки. Эти исследования основаны на

определении веществ через заданный временной интервал в капле воды, нанесенной на поверхность чувствительного слоя. Анализ капли воды через определенной промежуток времени, находившейся на поверхности, выполнялся с помощью масс-спектрометрической аппаратуры (ионизация в электроспрее, ESI-MS). В ходе исследований было установлено, что нанобиосенсоры на основе ОНГ пленок, синтезированные согласно предложенной одностадийной методике, характеризуются высокой механической стабильностью биоорганического компонента. Анализ капли дистиллированной воды, помещенной на поверхность таких нанобиосенсоров, не выявил значимого вымывания используемых ферментов (GOx) - глюкозооксидазы и полимеров Naf(Нафион).

Исследовано влияние используемых при синтезе компонентов и их концентраций. Одностадийный подход позволяет повысить механическую и химическую стабильность ОНГ слоя микроаналитической системы. Предложены варианты ОНГ пленочных структур – капсульная и адсорбционная. Успешная реализация капсульной структуры гибридного слоя нанобиосенсора возможна преимущественно из трехкомпонентных растворов смешанных электролитов, содержащих биорецептор совместно с кофактором (1 компонент), полимер (2 компонент) и базовый электролит (ионы-прекурсоры благородных металлов, 3 компонент).

Существенная часть работы посвящена применению созданных чувствительных пленок в качестве мишеней-эмиттеров ионов для скоростной масс-спектрометрии в методах SALDI и в гибридных MALDI/SALDI. Этому посвящен раздел в диссертации, глава 5, применение принципов организации ОНГ пленок для изучения адсорбционных – десорбционных взаимодействий в системах неорганическая мишень – органическая биомолекула.

Хотелось бы обратить внимание на некоторые вопросы и замечания, которые у меня возникли по данной работе.

- В работе для изучения неоднородностей структуры ОНГ пленок использовался метод LDI-MS (лазерная абляция с поверхности твердого тела). Однако в работе я не нашёл данных, которые характеризуют величину пробоотбора с поверхности, прежде всего, диаметр сфокусированного лазерного излучения. Значение диаметра пятна лазера определяет разрешение, с которым мы можем судить о неоднородности распределения.

- В аналитической части работы следовало бы большее внимание уделить правильности получения аналитических результатов для реальных объектов анализа с помощью предложенных диссертантом методов. Сравнить полученные им результаты с результатами, полученными другими методами анализа вещества.

- В первом пункте выводов указано, что ОНГ пленки могут быть использованы в различных микроаналитических тест - системах, в том числе и пьезосенсорных микровесах. Однако при использовании чувствительной пленки для пьезоэлектрических сенсоров важными характеристиками пленки являются её адгезия на поверхности пьезокристалла, обратимость показаний и упругость пленки. В работе эти характеристики для ОНГ пленки представлены недостаточно.

Существенное замечание по оформлению работы. В списке сокращений и обозначений нет расшифровки сокращения LDI-MS. Метод, с помощью которого характеризуется поверхностная неоднородность пленки.

Автореферат отражает содержание и положения диссертационной работы. Основные результаты в полной мере отражены в журналах, входящих в международные базы данных (Web of Science, Scopus, RSCI).

Основные результаты работы опубликованы в 42 статьях в рецензируемых научных журналах, 38 из которых входят в перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, защищены 12 патентами РФ, и изложены более чем в 45 тезисах докладов на отечественных и зарубежных конференциях разных уровней.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (отрасль науки – химические) в пунктах 1, 2, 3, 10. Диссертационная работа по новизне, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, а ее автор, Силина Юлия Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Зубев Борис Константинович

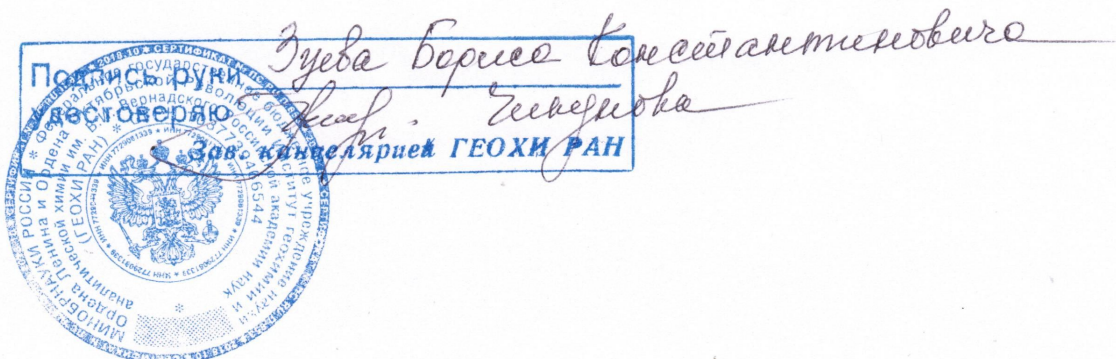

20 сентября 2023 г.

доктор технических наук (специальность 1.4.2. - Аналитическая химия),
профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им.
В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19

тел. +7(499) 137-14-84

e-mail: zubor127@yandex.ru



Зубев Борис Константинович
Заведующий ГЕОХИ РАН

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе **Силиной Юлии Евгеньевны** на тему
«Микроаналитические тест-средства на основе наноструктурированных
органо-неорганических гибридных пленок», представленной на соискание
ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.2. – Аналитическая химия (Химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Зуев Борис Константинович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.2. - Аналитическая химия (химические науки).
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
Телефон	+7(499) 137-14-84
Адрес электронной почты	zubor127@yandex.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Нестерович Д.С., Поликарпова Р.Д. Определение гиалуроновой кислоты в водных растворах с использованием воздуха в качестве окислителя// Журнал аналитической химии B. K. Zuev, V. G. Filonenkoa, D. S. Nesterovichb, and P. D. Polikarpovab Determination of Hyaluronic Acid in Aqueous Solutions Using Air as an Oxidant //Journal of Analytical Chemistry Vol. 73, No. 10, Pages 973-977, 2018 DOI: 10.1134/S1061934818100131 2. GrigorievG.Yu., LagutinA.S., NabievSh.Sh., ZuevB.K., FilonenkoV.A., LeginA.V., KirsanovD.O. Waterqualitymonitoring duringinterplanetary space

flights // ActaAstronautica 163 (2019) 126-132
journal homepage:www.elsevier.com/locate/actaastro
Q1

3. Жирков А.А., Ягов В.В., Антоненко А.А.,
Коротков А.С., Зуев Б.К. Определение
минерального состава слюны человека при помощи
микроплазменной атомно-эмиссионной
спектроскопии // ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ, 2020, том 75, № 1, с. 43–47
DOI: 10.31857/S004445022001017X
A. A. Zhirkov, *, V. V. Yagov, A. A. Antonenko, A. S.
Korotkov, and B. K. Zuev Determination of the Mineral
Composition of Human Saliva
byMicroplasma Atomic Emission Spectroscopy//ISSN
1061-9348, Journal of Analytical Chemistry, 2020, Vol.
75, No. 1, pp. 63–66. © Pleiades Publishing, Ltd.,
2020.

DOI: 10.1134/S1061934820010177

4. Зуев Б.К., Жирков А.А., Ягов В.В., Смирнова
И.С., Коротков А.С. Импульсный источник
атомизации и возбуждения с изменяемой
геометрией разрядного промежутка в атомно-
эмиссионном анализе растворов // Журнал
аналитической химии. 2020. Т.75. №9. С.778-791.
10.31857/S0044450220090224

B. K. Zuev, A. A. Zhirkov, *, V. V. Yagov, I. S.
Smirnova, and A. S. Korotkov A Pulsed Atomization
and Excitation Source of VariableDischargeGap
Geometry in the Analysis of Solutionsby Atomic
Emission Spectrometry//ISSN 1061-9348, Journal of
Analytical Chemistry, 2020, Vol. 75, No. 9, pp. 1143–
1146. © Pleiades Publishing, Ltd., 2020.

DOI: 10.1134/S1061934820090178

5. ГригорьевГ.Ю., ЛагутинаА.С., Набиев Ш.Ш.,
ВасильевА.А., ОрловО.И., МухамедиеваЛ.Н.,
СинякЮ.Е., ПахомоваА.А., РодинА.В.,
СеменовВ.М., МалашевичС.В., ЗуевБ.К.,
ФилоненкоВ.Г., КирсановД.О., СтавровскийД.Б.
Мониторинг состава воздуха и воды при
длительных и межпланетных космических
перелетах // Космические исследования. 2020.Т. 58.
№1. С.16-26. 10.31857/S0023420620010021

G. Yu. Grigor'eva , A. S. Lagutina, *, Sh. Sh. Nabieva, A. A. Vasil'eva , O. I. Orlovb , L. N. Mukhamedievab , Yu. E. Sinyakb , A. A. Pakhomovab , A. V. Rodinc , V. M. Semenova, c, S. V. Malashevichc , B. K. Zuevd , V. A. Filonenkod, D. O. Kirsanove , and D. B. Stavrovsk
Monitoring of Air and Water Quality in Long-Term and Interplanetary Space Flights // ISSN 0010-9525, Cosmic Research, 2020, Vol. 58, No. 1, pp. 12–20. © Pleiades Publishing, Ltd., 2020. Russian Text © The Author(s), 2020, published in Kosmicheskie Issledovaniya, 2020, Vol. 58, No. 1, pp. 16–26. DOI: 10.1134/S0010952520010025

6. Зуев Б.К., Роговая И.В., Ларкович Р.В.
Определение труднолетучих смолистых веществ в составе бензинов различных марок методом термоокислительной спектроскопии – окситермографии // ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2020, том 75, № 9, с. 792–798 DOI: 10.31857/S0044450220090236

B. K. Zuev, *, I. V. Rogovaya, and R. V. Larkovich
Determination of Poorly Volatile Resinous Substances in the Composition of Gasolines of Different Brands by Thermal Oxidation Spectroscopy–Oxythermography//ISSN 1061-9348, Journal of Analytical Chemistry, 2020, Vol. 75, No. 9, pp. 1147–1152. © Pleiades Publishing, Ltd., 2020 DOI: 10.1134/S106193482009018X

7. Попова Е. С., Моржухина С. В., Илюшкина А. С., Зуев Б. К., Моржухин А. М., Омарова Н. М.
КОНТРОЛЬ УСЛОВИЙ ПОЛНОТЫ МИНЕРАЛИЗАЦИИ (ПРОБОПОДГОТОВКИ) ПРОБ МХОВ-БИОМОНИТОРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ В НИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОСТУПАЮЩИХ ПРИ ТРАНСГРАНИЧНОМ ПЕРЕНОСЕ ИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 77, № 11, с. 1052–1058 DOI: 10.31857/S0044450222110081

E. S. Popova,, S. V. Morzhukhina, A. S. Ilyushkina, B. K. Zuev, A. M. Morzhukhin, and N. M. Omarova
Control of the Conditions of the Completeness of the Mineralization (Sample Preparation) of Biomonitor
Moss Samples in the Determination of Heavy Metals Entering Them in Transboundary Transfer from

	Atmospheric Air ISSN 1061-9348, Journal of Analytical Chemistry, 2022, Vol. 77, No. 11, pp. 1474–1480. DOI: 10.1134/S1061934822110089 8. Грибова Е.Д., Зуев Б.К., Полотнянко Н.А. НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБООТБОРУ ПЛЕНОК НЕФТЕПРОДУКТОВ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ Том: 77 Номер: 7 Год: 2022 Страницы: 653-657 DOI: 10.31857/S0044450222070064 A NEW APPROACH TO SAMPLING PETROLEUM PRODUCT FILMS FROM WATER SURFACES AND THEIR SUBSEQUENT ANALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRY Gribova E.D., Zuev B.K., Polotnyanko N.A. Journal of Analytical Chemistry. 2022. Т. 77. № 7. С. 893-897. DOI: 10.1134/S1061934822070061 9. Dmitry Antonov , Emmanuil Silkis, Dmitry Shilo, Viktor Krashenninnikov, Boris Zuev A direct dc arc emission spectrometry determination of chlorine impurities in nuclear grade graphite Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 187 (2022) 106332 https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106332
--	---

доктор технических наук (специальность 1.4.2. - Аналитическая химия), профессор,
главный научный сотрудник ГЕОХИ РАН им. В. И. Вернадского

«20» сентября 2023 г.

Зуев



Константинович
Зуев