

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.392.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 22.12.2022 г. № 33

О присуждении Маховой Татьяне Михайловне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Сорбционное концентрирование и определение некоторых фенолов с применением глауконита и синтетических нановолокон» по специальности 1.4.2. Аналитическая химия принята к защите 04.10.2022 г. (протокол заседания № 23) диссертационным советом 24.2.392.03, созданным на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, утвержден приказом Минобрнауки РФ № 75-нк от 15.02.2013 г.

Соискатель Махова Татьяна Михайловна, 12 мая 1993 года рождения.

В 2015 году соискатель окончила ФГБОУ ВПО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», в 2021 году окончила аспирантуру ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», работает инженером испытательной лаборатории Института химии в ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Доронин Сергей Юрьевич, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии, профессор.

Официальные оппоненты:

Яшкин Сергей Николаевич, доктор химических наук, ФБГОУ ВО «Самарский государственный технический университет», кафедра аналитической и физической химии, доцент,

Комова Надежда Сергеевна, кандидат химических наук, федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, лаборатория иммунобиохимии, научный сотрудник, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанным Дмитриенко Станиславой Григорьевной, доктором химических наук, профессором кафедры аналитической химии, и Апяри Владимиром Владимировичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником кафедры аналитической химии, указала, что: «...Ссылки на цитируемую литературу должны присутствовать не только в таблицах, но и в тексте... Такой вариант представления ссылок привел к отдельным ошибкам в цитировании... Автор называет изотермами сорбции зависимости сорбционной емкости от исходной концентрации фенолов или их 4-азопроизводных. Строго говоря, изотермами называют зависимости адсорбционной емкости от равновесной, а не от исходной концентрации. Непонятно, почему раздел 3.4 ... назван «Направленная модификация наночастицами меди нитрофенолов». На рис 3.28 приведена зависимость степени извлечения 4-нитрофенилазофенола на глауконите от рН исходных растворов. Между тем такая зависимость слабо отражает реальную картину, так как после контакта глауконита с водными растворами рН водной вытяжки равен ~ 8 (с. 55), что может оказывать большое влияние на равновесные значения рН... Насколько воспроизводимы сорбционные свойства синтезированных автором наноматериалов от партии к партии? ...С. 11. Автореферата... Что означает «Повторное проведение реакции азосочетания фенолов с 4-нитрофенилдиазонием»? ...Диссертационная работа Маховой Татьяны Михайловны является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития аналитической химии. Диссертация соответствует требованиям п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», ... предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук...».

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, и 10 статей в сборниках тезисов конференций. Во всех работах Махова Т.М. принимала участие в постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, и написании статей.

Основные работы:

1. Махова Т.М., Доронин С.Ю. Глауконит – как сорбент 4-нитрофенола // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2021. Т.21. №2. С. 152-158.

2. Махова Т.М., Доронин С.Ю. Нановолокна как сорбенты для концентрирования органических токсикантов из водных сред // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 53. №3. С. 55-66.

3. Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Махова Т.М. Сорбционные свойства антибактериального композита глауконита и наночастиц меди // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 443-450.

4. Данчук А.И., Махова Т.М., Доронин С.Ю., Махов С.В., Сальковский Ю.Е., Горбачев И.А. Нановолокно на основе полиакрилонитрила – как сорбент для ионов свинца и меди (II) // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. №11. С. 916-926.

На диссертацию и автореферат поступили 14 положительных отзывов из 13 организаций. Отзыв д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета Темердашева З.А.: «...Какая масса глауконита является оптимальной ... при изучении его кинетических характеристик в отношении 4-НФАФ? Проводили ли извлечение фенолов с использованием глауконита на реальных объектах?». Отзыв д.х.н., проф. кафедры органической и аналитической химии Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского Вершинина В.И.: «В качестве основного модельного соединения выбран 4-нитрофенол - далеко не самый распространенный и не самый токсичный... Непонятно, почему диссертант уделил главное внимание именно этому фенолу. Разные сорбенты и разные сорбаты сопоставлены по степени извлечения соответствующего фенола из водной фазы. Но степень извлечения зависит ... от объема водного раствора, массы сорбента и температуры раствора. В автореферате эти факторы не охарактеризованы... Следовало бы сопоставлять ... коэффициенты межфазного распределения фенолов, а также указать коэффициенты концентрирования. В автореферате указано, что в ходе данного исследования разработаны методики отдельного (суммарного) определения фенолов... В автореферате соответствующие методики не приведены, не указаны их

метрологические характеристики, не изучено влияние посторонних веществ...». Отзыв д.х.н., проф. кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета Зиятдиновой Г.К.: «Данные на рисунках 9-11, 13-15,16, 17, в таблицах 3 и 5 следовало бы представить с соответствующим значением стандартного отклонения или доверительного интервала. Желательно было бы сопоставить аналитические характеристики разработанных подходов к определению фенолов в водах с другими методами...». Отзыв д.х.н., проф., зав. кафедрой физики и химии Уральского государственного экономического университета Стожко Н.Ю.: «...Какие два способа определения суммарного содержания фенола и 2-хлорфенола представлены в таблице 11. Возможно ли селективное определение одного из нитрофенолов в присутствии другого нитрофенола ... с использованием предложенных сорбентов? Желательно было представить в автореферате ... результаты, подтверждающие увеличение в 4 раза степень извлечения нитрофенолов...». Отзыв д.х.н., проф., зав. кафедрой физической и аналитической химии Воронежского государственного университета инженерных технологий Суханова П.Т.: «...Абзацы 1 и 4 раздела "Научная новизна" целесообразно было изложить в разделе "Практическая значимость" ...». Отзыв д.х.н., проф., зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета Рудакова О.Б.: «При первом упоминании об «аналитических формах» фенолов надо было упомянуть, что речь идет о продуктах дериватизации... Рис. 3 имеет некорректную запись... При оценке цветометрических параметров СМΥК на лепестковых диаграммах видно, что они ... малоинформативны, надо было ввести для них какой-либо множитель ... или вообще отказаться от них. Не согласен с утверждением при обосновании актуальности разработки автора, что в условиях разных вариантов жидкостно-жидкостной экстракции или ТФЭ на целом ряде сорбентов имеют место низкие степени извлечения фенолов...». Отзыв д.х.н., проф. кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова Щеховцовой Т.Н.: «...Опечатки в названиях химических соединений, ...излишнее количество значащих цифр в табл. 13... Недостаточно четко и логично изложены в автореферате результаты исследования... Почему на разных его этапах в качестве примеров использованы различные фенольные соединения?». Отзыв д.х.н., доц., зав. лабораторией аналитической химии и методов разделения Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Иванова А.В.: «...В названии диссертации лучше было бы указать, каким именно методом/способом определяют фенолы... Следовало бы опубликовать часть резуль-

татов диссертационной работы хотя бы в одном из ведущих отечественных профильных журналов..., имеющем переводную англоязычную версию...». Отзыв д.х.н., проф., проф. кафедры химии Липецкого государственного технического университета Ермолаевой Т.Н.: «...Не всегда обсуждаются данные, приведенные в таблицах. Например, приведенные в таблице 3 данные Q, IgD, K не обсуждаются...». Отзыв д.х.н., доц., проф. кафедры физики и химии Военно-воздушной академии им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина Мокшиной Н.Я.: «К каким реальным объектам, содержащим фенол и его замещенные, применима цветометрическая методика их определения? В чем преимущества концентрирования фенола глауконитом и нановолокнами по сравнению с известными способами?». Отзыв д.х.н., проф. кафедры химической энзимологии Санкт-Петербургского государственного университета Булатова А.В. без замечаний. Отзыв д.х.н., в.н.с. кафедры химической энзимологии МГУ имени М.В. Ломоносова Еремина С.А. без замечаний. Отзыв д.х.н., проф. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета Зяблова А.Н. без замечаний. Отзыв д.х.н., проф. кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Казанского национального исследовательского технологического университета Гармонова С.Ю. без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией в области аналитической химии, наличием публикаций по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложены новые сорбенты фенольных соединений – глауконит Белоозерского месторождения Саратовской области и синтетические нановолокна на основе полиамида-6 и полиуретана, полученные методом электроформования;

предложены подходы к увеличению эффективности сорбции фенолов путём их дериватизация с использованием двух типов реакций, обеспечивающие перевод фенолов в интенсивно окрашенные аналитические формы;

разработана методика направленной модификации нереакционноспособных нитрофенолов посредством их каталитического восстановления с применением наночастиц меди, полученных *in situ* в микрограммовых количествах реакцией солей меди(II) с натрий боргидридом, в реакционноспособные формы – соответствующие аминифенолы;

разработан способ тест-определения фенола и 2-хлорфенола, позволяющий снизить предел обнаружения на два порядка по сравнению с сорбционно-спектрофотометрическим их определением за счет отсутствия необходимости десорбировать аналитические формы фенолов с поверхности твердофазных сорбентов, а также вследствие повышения контрастности цветовой шкалы смещением таутомерного и протолитического равновесий 4-нитрофенилазосоединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: выявлены закономерности сорбции фенола и его производных на глауконите и синтетических нановолокнах из полиамида-6; проведено сравнение эффективности разных вариантов дериватизации фенолов (окислительная конденсация с 4-аминоантипирином и азосочетание с 4-нитрофенилдиазонием), что позволяет регулировать селективность извлечения таких аналитов при отдельном и групповом их определении; применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: электронная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-областях спектра, сканирующая электронная микроскопия, методы Брунауэра-Эммета-Теллера и Дубинина-Радушкевича, цветометрия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: установленные зависимости сорбционного концентрирования и подходы к дериватизации фенола, его хлор- и нитрозамещённых, способствующие увеличению сорбционной способности глауконита и синтезированных нановолокон, применены для разработки методик отдельного или суммарного колориметрического определения фенолов с предварительным концентрированием их дериватизатов на исследуемых сорбентах в диапазоне 0,2–10 мкМ (0,1–5 ПДК); предел обнаружения составил 8 мкг/л, погрешность цветометрического определения не превышала 20 %; разработанные методики и практические рекомендации по способам определения фенольных соединений могут быть использованы на практике в контрольно-аналитических лабораториях и научно-исследовательских учреждениях соответствующего профиля.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследования и анализа и согласием между результатами, полученными разными методами, статистической об-

работкой экспериментальных данных, их апробацией на конференциях и публикацией основных положений диссертации в профильных журналах.

Личный вклад соискателя заключается в участии в постановке задач исследования, в разработке методик дериватизации фенольных соединений, в непосредственном проведении основных экспериментальных и теоретических исследований, обработке и анализе полученных результатов, написании научных статей.

На заседании 22 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Маховой Т.М. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, имеющей значение для развития аналитической химии в области спектрофотометрического и цветиметрического методов анализа, примененного для определения фенола и его хлор- и интропроизводных в природных и сточных водах.

В ходе защиты диссертации были озвучены следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Яшкин С.Н.: «...Принципиальным различием изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха является то, что на изотерме Ленгмюра существует зона насыщения, а на изотерме Фрейндлиха её нет... В каком диапазоне концентраций сорбатов эти изотермы перестают быть эквивалентными? Не происходит ли изменение минерального состава глауконита при его контакте с разными по pH водными растворами фенолов? Какое влияние могут оказывать, например, ионы Fe^{3+} ... на сорбцию фенолов? Какие органические соединения могут оказывать мешающее влияние на сорбцию фенолов из водных растворов на рассмотренных сорбентах при совместном с ними присутствии в реальных объектах? Почему матричный эффект оценен только по присутствию неорганических ионов? Какова селективность рассмотренных сорбентов в отношении изученных фенолов? К сожалению, в работе не была выполнена оценка сорбционных свойств изученных сорбентов с данными для других типов сорбентов. По тексту диссертации имеется ряд неточных и неудачных выражений: «...катионных ПАВ, в частности β -циклодестрина...» (β -ЦД не являются катионными ПАВ) (стр. 38); ...».

Официальный оппонент Комова Н.С.: «...Из текста работы неясно, каким образом проводилось внедрение наночастиц меди в матрицу исследуемых сорбентов. Сравнивались ли различные методы внедрения? Оценивалось ли распределение наночастиц меди в матриксе сорбентов? ... Чем можно объяснить высокий фон на спектре поглощения синтезированных наночастиц меди (рис. 3.20)? Рассматривая направленную модификацию нитрофенолов наночастицами меди, диссертант ... рекомендует для восстановления 2-нитрофенола наименьшую из охарактеризованных

концентраций ($2 \cdot 10^{-7}$ М) как оптимальную. ...Изучался ли процесс восстановления при более низких концентрациях ионов меди? ... При описании влияния концентрации NaOH на десорбцию магнезона I ... приведены изображения и окраска нетканых материалов. Однако остается неясной обратная зависимость интенсивности окраски материала от концентрации магнезона I в четвертом цикле... При рассмотрении экспериментов со смесью фенола и 2-нитрофенола ... диссертант утверждает о возможности селективно определять содержание фенола. При каких концентрациях фенола и 2-нитрофенола это возможно? Чем обоснован выбор именно этих двух соединений? Исследовалась ли селективность по отношению к другим производным фенолам?...».

Официальные оппоненты отметили, что высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе и имеют рекомендательный характер.

В процессе дискуссии выступили члены диссертационного совета: проф. Панкратов А.Н., проф. Кулапина Е.Г., доц. Русанова Т.Ю., проф. Горячева И.Ю. Членами диссертационного совета были отмечены положительные стороны работы, критических замечаний высказано не было.

Соискатель Махова Татьяна Михайловна ответила на все вопросы, задаваемые ей в ходе заседания, согласилась с частью замечаний и привела аргументацию относительно методики синтеза и свойств представленных в работе глауконита и нановолокон, графического представления данных, а также соискатель обосновала преимущества и ограничения разработанных способов сорбционно-цветометрического определения фенолов.

На заседании 22 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Маховой Т.М. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, имеющей значение для развития аналитической химии в области спектрофотометрического и цветометрического методов анализа, примененного для определения фенола и его хлор- и интропроизводных в природных и сточных водах.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 4 доктора наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета

22 декабря 2022 г.



Горячева Ирина Юрьевна

Русанова Татьяна Юрьевна