

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.392.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБОУ ВО «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 23.03.2023 г. № 5

О присуждении Гавриленко Наталии Айратовне, гражданке РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Аналитические системы на основе полиметакрилатной матрицы для твердофазной спектрофотометрии» по специальности 1.4.2. Аналитическая химия принята к защите 19.12.2022 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 Гавриленко Наталия Айратовна, 22 января 1970 года рождения.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Физико-химические свойства полиакрилатной матрицы, модифицированной ионами металлов» защитила в 1996 году в диссертационном совете, созданном на базе Томского государственного университета, работает доцентом кафедры аналитической химии в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Минобрнауки РФ.

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты:

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук (02.00.02 - аналитическая химия), профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», старший научный сотрудник научной лаборатории №2,

Апями Владимир Владимирович, доктор химических наук (02.00.02 - аналитическая химия), ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», главный научный сотрудник кафедры аналитической химии,

Доронин Сергей Юрьевич, доктор химических наук (02.00.02 - аналитическая химия), профессор, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский госу-

дарственный университет имени Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры аналитической химии и химической экологии, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» в своем положительном отзыве, подписанном профессором кафедры органической и аналитической химии, д.х.н. Власовой Ириной Васильевной и зав. кафедрой органической и аналитической химии, д.х.н., профессором Фисюком Александром Семеновичем, указала, что: «...В тексте диссертации не охарактеризованы твердофазные ПММ-матрицы... Не ясно, использовались ли при определении любых аналитов одни и те же пластинки или их подбирали в зависимости от того, какой аналит и на каком концентрационном уровне хотели определять... Воспроизводилась ли толщина пластинок при повторном их приготовлении? Как долго сохраняются свойства пластинок...? В каких условиях хранить пластинки с учетом их гидрофильности? ...Происходит ли концентрирование аналитов при их переходе из раствора в матрицу? В некоторых случаях указаны степени извлечения аналитов, но коэффициенты их концентрирования нигде не приведены. ...Значения C_{\min} ... следовало бы сопоставить с аналогичными характеристиками методик фотометрического определения тех же аналитов в водных растворах... Метрологические характеристики разработанных методик ... не сопоставлены с такими же характеристиками стандартных методик ... Раздел 1.5 следовало назвать иначе... Следовало описать методику эксперимента извлечения кислотно-основных индикаторов и красителей... Данные о количестве реагентов для ПАН и ртути в таблицах и графиках различаются... Как контролировали равенство ОВ форм в ПММ? ...Как объяснить участие разного числа протонов в реакции в разных средах? ...Доверительные интервалы, а значит, и стандартные отклонения выборок различаются... В тексте имеются терминологические неточности, неудачные формулировки и опечатки... Диссертационная работа Гавриленко Наталии Айратовны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области аналитической химии. Диссертация соответствует требованиям ... «Положения о присуждении ученых степеней», ... предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук...».

Соискатель имеет 136 опубликованных работ, из них по теме диссертации опубликованы 104 научные работы общим объемом 47,5 печатных листов (авторский

вклад – 40,1 п.л.), в том числе 2 монографии, 40 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus; 17 патентов РФ. Во всех работах Гавриленко Н.А. участвовала в формировании направления исследования, постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, и написании статей.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Saranchina N.V., Slizhov Y.G., Vodova Y.M., Murzakasymova N.S., Ilyina A.M., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A. Smartphone-based colorimetric determination of fluoride anions using polymethacrylate optode // *Talanta*. 2021. V. 226. Article No 122103. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122103.
2. Saranchina N.V., Damzina A.A., Ermolaev Y.E., Urazov E.V., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A. Determination of antioxidant capacity of medicinal tinctures using cuprac method involving Cu(II) neocuproine immobilized into polymethacrylate matrix // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. V. 240. Article No 118581. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118581.
3. Dudkina A.A., Volgina T.N., Saranchina N.V., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix // *Talanta*. 2019. V. 202. P. 186-189. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.04.055.
4. Muravyov S.V., Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Baranov P.F. Polymethacrylate sensors for rapid digital colorimetric analysis of toxicants in natural and anthropogenic objects // *IEEE Sensors Journal*. 2019. V. 19. No 13. P. 4765-4772. DOI: 10.1109/JSEN.2019.2903314.
5. Gavrilenko N.A., Fedan D.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Solid phase colorimetric determination of iodine in food grade salt using polymethacrylate matrix // *Food Chemistry*. 2019. V. 280. P. 15-19. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.12.037.
6. Gavrilenko N.A., Volgina T.N., Pugachev E.V., Gavrilenko M.A. Visual determination of malachite green in sea fish samples // *Food Chemistry*. 2019. V. 274. P. 242-245. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.08.139.
7. Gavrilenko N.A., Volgina T.N., Urazov E.V., Gavrilenko M.A. Transparent polymer sensor for visual and photometrical detection of thiocyanate in oilfield water // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019. V. 172. P. 960-963. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.09.002.
8. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Kambarova E.A., Urazov E.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric and fluorescent sensing of rhodamine using polymethacrylate matrix //

Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. V. 220. Article No 117106. DOI: 10.1016/j.saa.2019.05.011.

9. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Sukhanov A.V., Fedan D.A. Reversible pH-sensitive element based on bromocresol purple immobilized into the polymethacrylate matrix // Mendeleev Communications. 2018. V. 28. No 4. P. 450-452. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.07.038.

10. Gavrilenko N.A., Volgina T.N., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor for determination of thiocyanate in fossil and drill waters // Mendeleev Communications. 2017. V. 27. No 5. P. 529-530. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.09.034.

На автореферат диссертации поступило 5 положительных отзывов из 4 организаций. Отзыв д.х.н., проф. кафедры техногенной безопасности и аналитической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» Смагина В.П.: «1. ...Насколько правомерно связывать распределение в матрице реагентов и аналита с процессом твердофазной экстракции? 2. ...Кроме результатов, полученных методом «введено-найденно», отсутствуют результаты параллельных определений независимыми классическими методами...». Отзыв д.х.н., проф., зав кафедрой техногенной безопасности и аналитической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» Темерева С.В.: «1... Можно рекомендовать название работы «Аналитические тест-системы ... твердофазной спектрометрии...» как более удачное. 2. Выводы 2,5 не отредактированы. 3. Содержатся опечатки. 4. Как объединены количественное определение и избирательная твердофазная экстракция в объеме матрицы. Отсутствует описание «минимальной пробоподготовки» и методики «контакта матрицы с определяемым веществом»... 5. ...Следует уделить особое внимание способам повышения избирательности определений катионов, анионов и антиоксидантов...». Отзыв д.х.н., проф. кафедры органической и аналитической химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» Качина С.В.: «1. ...Не приводится диапазон длин волн «прозрачности» ПММ. 2. При расчете метрологических параметров аналитических процедур часто минимально обнаруживаемые содержания аналитов совпадают, либо незначительно отличаются от пределов обнаружения... 3. В тексте автореферата встречаются неточности...». Отзыв д.х.н., проф., зав кафедрой физики и химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» Стожко Н.Ю.: «1. Следует ли использовать матрицы с одним и тем же соотношением полимеров, или для разных реагентов и разных аналитов эти соотношения должны различаться? 2. Каким образом контролировали равномерность распределения реагентов в матрице? 3. Антиоксидантную

активность предпочтительнее выражать в моль-эквивалентах в объеме, а не мг/дм³.

4. Для проверки правильности разработанных методик желательно было использовать не только метод «введено-найдено»... 5. ...Слабо освещен вопрос селективности разработанных аналитических систем...». Отзыв д.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН» Шабановой Е.В.: «1. ...Какое должно быть соотношение полимеров в матрицах: некой постоянной величиной или их соотношение зависит от свойств аналитов? 2. Надёжность (правильность) результатов определения аналитов в реальных объектах желательно оценивать не только методом стандартных добавок и его вариантом «введено-найдено»... 4. Описания аналитических объектов таких как, почва и овощи, требуют уточнений... 5. Присутствуют опечатки...».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией в области спектрофотометрических методов анализа и использования сенсорных материалов, наличием публикаций по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен новый подход к формированию твердофазных оптических химических сенсоров на основе прозрачной, стабильной в водных и водно-органических средах полиметакрилатной матрицы (ПММ), модифицированной полиэтиленгликолем;

разработана научная методология управления хромогенными окислительно-восстановительными, протолитическими реакциями и реакциями комплексообразования с участием иммобилизованных реагентов в среде ПММ с сохранением закономерностей и продуктов реакций, установленных для водных и водно-органических растворов;

доказан эффект влияния рН среды на избирательность твердофазной экстракции катионов металлов и органических соединений аналитическими системами на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения, вносящие вклад в представления о формировании и функционировании активных центров полимерной матрицы для твердофазной экстракции органических соединений и катионов металлов;

применительно к проблематике диссертации изучены особенности протекания хромогенных протолитических, окислительно-восстановительных, комплексообразующих реакций с участием аналитических реагентов, иммобилизованных в прозрачной полимерной матрице;

изложены закономерности твердофазной экстракции катионов, анионов, хромогенных реагентов и красителей при формировании аналитических систем в среде ПММ; факторы, которые определяют избирательность твердофазной экстракции, а именно: протонирование карбонильных групп полиметакрилатной матрицы, связанное с изменением рН среды; особенности строения органических соединений;

установлены аналитические возможности, особенности и ограничения использования аналитических систем на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами в области твердофазной экстракции и твердофазной спектрофотометрии;

изучены эффекты твердофазной экстракции реагентов в полимерную матрицу с сохранением ее прозрачности после иммобилизации реагентов и сочетания твердофазного концентрирования соединений в матрице с последующим определением методом твердофазной спектрофотометрии;

проведена модернизация методик пробоподготовки с использованием аналитических систем на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами при определении антиоксидантов, синтетических пищевых красителей, пероксидных соединений, а также неорганических катионов и анионов в матрицах сложного состава.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены алгоритмы использования аналитических систем на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами в качестве оптических химических сенсоров;

определены способы сочетания аналитической среды полиметакрилатной матрицы с распространенными реагентами для фотометрического анализа с одной стороны и методик спектрофотометрического определения с использованием твердофазной экстракции с другой;

создана система практических рекомендаций по выбору аналитических систем на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами для решения широкого круга аналитических задач количественного определения антиоксидантов, синтетических пищевых красителей, пероксидных соединений, неорганических катионов и анионов;

представлены новые сенсорные материалы для дальнейшего совершенствования оптических аналитических систем в молекулярной абсорбционной спектроскопии;

результаты работы могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе при подготовке специалистов в области химии и экологии МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Самарского ГУ, ОмГУ им. Ф.М.Достоевского, НИ Томского ГУ, НГУ и др., в аналитических лабораториях пищевой и фармацевтической промышленности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном и поверенном оборудовании, подтверждены данными, полученными независимыми методами; при определении метрологических характеристик использованы стандартные процедуры обработки экспериментальных данных;

теория построена на проверяемых данных и согласуется с экспериментальными результатами в области твердофазной спектрофотометрии и твердофазной экстракции;

идея базируется на анализе передового опыта в области создания химических оптических сенсоров;

использовано сравнение авторских данных и данных, полученных позднее рядом исследователей по закономерностям формирования оптического аналитического сигнала в полимерных пленках и мембранах;

установлено количественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по закономерностям твердофазной экстракции и метрологическим характеристикам аналитических систем на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами в качестве оптических химических сенсоров; использованы современные методики сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в формулировании направления исследования, целей и задач, постановке экспериментальных работ, обсуждении их результатов, разработке прототипов аналитических систем, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке основных публикаций.

В ходе защиты диссертации были озвучены следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Лосев В.Н.: «...Автор не приводит определение понятия «аналитическая среда ПММ»... Недостаточное описание синтеза и свойств получаемой полимерной матрицы в зависимости от условий его проведения... По какому «механизму» происходит извлечение аналитов в матрицу ПММ...? Нет обоснования выбора реагентов, использованных для их иммобилизации в полимерную

матрицу... Отсутствуют количественные характеристики, описывающие процессы извлечения и концентрирования... ..Изотермы сорбции ... отнесены то к L-типу, то к S-типу... без сопоставления с постулатами, положенными в основу этих моделей... Отсутствуют сведения по определению условий формирования аналитического сигнала... Нет достаточно четкого заключения о времени для проведения твердофазной экстракции...».

Официальный оппонент Апяри В.В.: «...Следовало бы детализировать методику синтеза. ...Какие же полимеры использовали или могут быть использованы в каждом конкретном случае при решении аналитических задач? ...Что именно понимается под аббревиатурой ПММ? ...Автор делает предположение, что за кислотно-основными свойствами ПММ отвечают ионы Са(II), карбонильные, а также углеводородные группы. Данное предположение не соотносится с классическими представлениями о свойствах этих центров... Что выделяет ПММ с точки зрения химико-аналитических характеристик? Каковы границы его применимости в отношении растворителей разной природы, высоких концентраций агрессивных кислот и щелочей, окислителей? Насколько воспроизводимы химико-аналитические характеристики матрицы ПММ от синтеза к синтезу? ...Какие предпосылки для выбора модельных смесей катионов металлов и отражает ли их состав соотношение данных металлов в изученных анализируемых объектах? ...Эффект концентрирования аналитических форм в твердой фазе легко доказать варьированием соотношения объема анализируемого раствора и массы сорбента – с ростом данного соотношения аналитический сигнал должен увеличиваться. К сожалению, ни в одном из обсуждаемых в работе случаев автор не прибег к такому доказательству...».

Официальный оппонент Доронин С.Ю.: «...Неудачно названы некоторые разделы диссертации. ...Вызывает сомнения формулировка 4 положения, выносимого на защиту: «Оптические химические аналитические системы, сочетающие твердофазное концентрирование соединений с последующим определением синтетических пищевых красителей, антиоксидантов, пероксидных соединений, катионов металлов и неорганических анионов в среде ПММ. Выбор хромогенных реагентов и минимизация влияния матрицы объекта». В чем состоит положение? Желательна другая расстановка акцентов в его формулировке... В автореферате и в диссертационной работе приведены общие фразы о закономерностях реакций различного типа, реализованных в работе, ... а детализация закономерностей не приведена... Некоторые рассчитанные значения приводятся с неоправданной достоверностью... В работе отсутствует список сокращений и условных обозначений... Значащие цифры сред-

них величин в некоторых таблицах ... не соответствуют доверительным границам...».

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. Штыков С.Н., проф. Панкратов А.Н. Членами диссертационного совета были отмечены положительные стороны работы, высказаны рекомендации по представлению результатов работы, серьезных критических замечаний не было.

Соискатель Гавриленко Наталия Айратовна ответила на все вопросы, задаваемые ей в ходе заседания, согласилась с частью замечаний и привела собственную аргументацию относительно методик синтеза полимерной матрицы, механизма взаимодействия между полимерной матрицей и иммобилизуемыми соединениями и особенностей твердофазных аналитических систем на основе полиметакрилатной матрицы.

На заседании 23 марта 2023 года диссертационный совет принял решение за разработку теоретических положений, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной проблемы создания новых оптических химических сенсоров на основе обладающей функцией экстрагента прозрачной полиметилметакрилатной матрицы с иммобилизованными аналитическими реагентами, имеющих существенное значение для селективного и высокочувствительного определения веществ в объектах окружающей среды и пищевых продуктах присудить Гавриленко Н.А. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов 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
23 марта 2023 г.

Тер
Горичева Ирина Юрьевна
Русанова Татьяна Юрьевна

