

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 26.06.2024 г. № 11

О присуждении Казимировой Ксении Олеговне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Концентрирование и определение пищевых азокрасителей с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэлектролитами» по специальности 1.4.2. Аналитическая химия принята к защите 24.04.2024 г. (протокол заседания № 8), диссертационным советом 24.2.392.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, утвержден приказом Минобрнауки России № 75-нк от 15.02.2013 г.

Соискатель Казимилова Ксения Олеговна, 17 декабря 1995 года рождения.

В 2019 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»), в 2023 году окончила аспирантуру ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», работает ассистентом кафедры аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ Штыков Сергей Николаевич, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры аналитической химии и химической экологии.

Официальные оппоненты:

Кубракова Ирина Витальевна, доктор химических наук, 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), заведующий лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов, главный научный сотрудник; Толмачева Вероника Владимировна, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», доцент кафедры аналитической химии, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, в своем положительном отзыве, подписанном д.х.н., профессором кафедры аналитической химии Зябловым Александром Николаевичем и к.х.н., доцентом, зав. кафедрой Елисейевой Татьяной Викторовной, указала, что: «...Сколько циклов сорбции-десорбции можно провести с использованием магнитного сорбента без регенерации? ...Как проводили пробоподготовку таблеток «Доктор МОМ»...? ...Стр. 60. ...Разбавляли буферным раствором с необходимым значением pH. Каким необходимым значением pH? ...Стр. 62. Табл. 2.2. Для красителей E110 и E122 не указаны значения pH... Стр. 128. Требуется пояснение, что означают цифры ... 10.4 (МО), 11.3 (МЖ), 9.5 (ХИ)...? Стр.136. Условия проведения десорбции для азокрасителей E102, E110, E122 и E124 выбраны на основе результатов эксперимента по десорбции E129 и E151. Чем это обусловлено? ...Стр.157. Табл.5.2. При анализе таблеток указана разная размерность мг/г и мг/л... По тексту также встречаются опечатки:.. Диссертационная работа Казимировой Ксении Олеговны является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития аналитической химии. Диссертация соответствует требованиям ... «Положения о присуждении ученых степеней», ...предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук...».

Соискатель имеет 38 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 37, включая 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science и Scopus, 7 статей в сборниках, индексируемых в РИНЦ. Во всех работах Казимирова К.О. участвовала в постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, и написании статей. Основные работы:

1. Казимирова К.О., Штыков С.Н. Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномагнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами // Сорбц. хроматогр. процессы. 2023. Т. 23. № 6. С. 980-992.

2. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Казимилова К.О., Штыков С.Н. Магнитная твердофазная экстракция и флуориметрическое определение некоторых фторхинолонов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 31-42.

3. Казимилова К.О. Штыков С.Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2018. Т.18. № 2. С.126-133.

4. Казимилова К.О., Хабибуллин В.Р., Решетникова И.С., Егунова О.Р., Штыков С.Н. Концентрирование пищевых азокрасителей E110 и E124 на наночастицах магнетита, модифицированных ЦТАБ // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2017. Т.17. № 2. С. 138-142.

На автореферат диссертации поступили 16 положительных отзывов из 11 организаций. Отзыв д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. концентрирования ГЕОХИ РАН Марютиной Т.А.: «...Из текста автореферата не понятно, каким способом проводили модификацию частиц магнетита полиэлектролитами и ПАВ. Трудность восприятия некоторых рисунков и таблиц в виду их перегруженности и/или неточности формулировок подписей к ним...». Отзыв д.х.н., проф., вед.н.с. кафедры аналитической химии, зав. лаб. хроматографии МГУ им. М.В.Ломоносова Пирогова А.В.: «...В таблице 1 следовало бы указать число параллельных опытов и уровень вероятности (n и P). Не уверен, что в автореферате стоило приводить раздел «Перспективы»...». Отзыв д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН Гречникова А.А.: «...Неясно, как проводилась хемометрическая обработка данных. ...Почему выбрана именно PLS модель и проводились ли исследования с другими моделями? Каким образом произошло разделение на тестовый и обучающий массив данных?». Отзыв д.х.н., проф., проф. кафедры органической и аналитической химии Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского Вершинина В.И.: «Формулировка второго положения, вынесенного на защиту, представляется неудачной. «Характер влияния» выносить на защиту нельзя, он не является результатом работы диссертанта. ...Формулировки выводов нередко имеют аннотационный характер, примером может быть вывод 3...». Отзыв д.х.н., проф., зав. каф. аналитической химии МИРЭА Ищенко А.А.: «В автореферате ... указано, что в работе использовали метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии..., но в автореферате нет примера его использования... Какова может быть причина разной зависимости дзета-потенциала от pH при изменении концентрации бромида цетилтриметиламмония?...». Отзыв д.х.н., проф., зав. каф. физики и химии Уральского государственного экономического университета Стожко Н.Ю.: «...Проверялось ли влияние других пищевых добавок на процесс сорбции пище-

вых азокрасителей?». Отзыв д.х.н., гл.н.с. кафедры аналитической химии МГУ им. М.В.Ломоносова Апяри В.В.: «...Изучение кинетики сорбции азокрасителей проводили в условиях, когда система уже практически пришла к равновесию... В таких условиях велика вероятность ошибочных выводов относительно оптимальной кинетической модели. Для более корректного сравнения следовало бы исключить переменную времени из ординаты... В разделе автореферата «Сорбционно-хроматографическое определение пищевых азокрасителей в их смеси» обсуждаются результаты сорбционно-спектрофотометрического определения, а также хроматографического определения без концентрирования. Кроме того, в табл. 5 этого раздела указаны индивидуальные красители, а не их смеси». Отзыв д.х.н., доц. кафедры аналитической химии, зав. лаб. аналитической химии и методов разделения МГУ им. М.В.Ломоносова Иванова А.В.: «В автореферате, например, в таблице 1, встречается устаревшее обозначение аммиачного раствора $\text{-NH}_4\text{OH}$...». Отзыв д.х.н., проф., гл.н.с. лаб. высокоорганизованных сред Казанского научного центра РАН Захаровой Л.Я. и к.х.н., с.н.с. той же лаборатории Жильцовой Е.П.: « В качестве небольших недочетов ... можно отметить некоторые грамматические неточности ... и отсутствие в автореферате молекулярной массы использованных ... полиэлектролитов...». Отзыв д.х.н., вед.н.с. кафедры аналитической химии МГУ им. М.В.Ломоносова Беклемишева М.К.: «В чем заключаются преимущества и недостатки разработанных диссертантом методик...?». Отзыв д.х.н., проф. кафедры аналитической химии МГУ им. М.В.Ломоносова Шеховцовой Т.Н.: «Стоит отметить нецелесообразность выражения метрологических характеристик английской аббревиатурой...». Отзыв д.х.н., проф., проф. кафедры химии Липецкого государственного технического университета Ермолаевой Т.Н. и к.х.н., доцента той же кафедры Фарафоновой О.В.: «В автореферате ... нет упоминания, например, ИК-Фурье-спектроскопии, вибрационной магнитометрии и др. Очень много сокращений...». Отзыв гл.н.с., зав. лаб. физико-химии супрамолекулярных систем Казанского научного центра РАН Мустафиной А.Р.: «...При обсуждении синтеза и характеристик модифицированных МНЧ (МНЧ – сокращ. для «магнитные наночастицы») следовало бы уделить больше внимания движущим силам модификации... Данные порошковой дифрактометрии однозначно свидетельствуют о примерно одинаковом размере железо-оксидных ядер..., но данные ПЭМ говорят об агрегации. ...Средние размеры по данным ДРС могли бы прояснить их наноархитектуру. Не хватает также коэффициентов полидисперсности... Непонятным ... остался параметр объема пор, который автор рассчитал для модифицированных МНЧц, потому что гидрофильный слой – это динамическая система, и она не может быть пористой». Отзыв д.х.н., проф., зав. кафед-

рой аналитической химии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина Козициной А.Н. и к.х.н., доцента той же кафедры Малаховой Н.А.: «В чем преимущества разработанного метода перед производной спектрофотометрией при нулевом пересечении...? В чем заключаются проблемы хроматографического определения азокрасителей с применением традиционных подходов? ...Насколько выбранные диапазоны концентраций азокрасителей согласуются с их максимально допустимым уровнем в продуктах питания...? Достаточен ли узкий диапазон линейности (один порядок) при определении пищевых азокрасителей в реальных объектах? Таблица 6 - при описании таблицы следовало коротко сформулировать принципы хемометрического подхода...». Отзыв д.х.н., проф., зав. каф. аналитической химии Кубанского государственного университета Темердашева З.А.: «Каким образом соискатель обеспечивала стабильность и идентичность физико-химических параметров модифицированных наночастиц магнетита от синтеза к синтезу?». Отзыв д.х.н., проф., зав. каф. неорганической химии Казанского федерального университета Амирова Р.Р.: «Из рис. 3 автореферата следует, что для всех образцов модифицированного наномангнетита имеет место не только снижение значений дзета-потенциала, но и переход их из области положительных в область отрицательных значений. ...В чем причина этого явления?». Отзыв д.х.н., проф. химико-технологического факультета, кафедры аналитической и физической химии Самарского государственного технического университета Яшкина С.Н. – без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен их значительным личным опытом в синтезе, модификации и применении магнитных наночастиц магнетита для сорбции и концентрирования различных органических соединений, в том числе красителей, которые отражены в большом числе публикаций по указанной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработана методология сочетания концентрирования пищевых и иных азокрасителей методом магнитной твердофазной экстракции на наночастицах магнетита, модифицированных поликатионами хитозана, полиэтиленimina и катионами бромида цетилтриметиламмония, с их спектрофотометрическим определением в ряде пищевых объектов;
- предложен подход к рациональному выбору модификатора магнитных наночастиц, с учетом структуры пищевых азокрасителей, позволяющий достигать наибольшие значения степени их извлечения и коэффициента концентрирования;

- разработана методика сорбционно-фотометрического определения красителей (E124, E122, E102 и E110) в их смеси после десорбции, основанная на применении хемометрической обработки при перекрывании их спектров поглощения в растворе.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- сформулированы закономерности сорбции азокрасителей на модифицированных магнитных наночастицах магнетита, которые состоят в выявлении влияния: рН, массы сорбента и времени контакта фаз, концентрации аналита на степень извлечения и коэффициент концентрирования, что расширяет возможности магнитной твердофазной экстракции;
- установлены характер и природа сорбции, построены и проанализированы модели изотерм и кинетические модели сорбции азокрасителей; показано, что в кислой и нейтральной области рН ответственными за сорбцию являются электростатические взаимодействия, а в щелочной значительную роль играют также водородные связи и гидрофобные взаимодействия;
- показано, что наночастицы магнетита, модифицированные полиэтиленгликолем и хитозаном, являются перспективными сорбентами для концентрирования сульфосодержащих анионных моно- и бисазокрасителей методом магнитной твердофазной экстракции;
- применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования (УФ-, видимая, ИК-, XRD- и EDX-спектроскопия, спектрофотометрия, просвечивающая электронная микроскопия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света, порометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография).

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

- разработаны методики индивидуального и совместного определения пищевых азокрасителей на уровне 0.035–0.70 мкг/мл сорбционно-хроматографическим и сорбционно-спектрофотометрическим методами, основанные на использовании магнитных наночастиц, модифицированных катионными полиэлектролитами;
- показано, что применение магнитной твердофазной экстракции, спектрофотометрии и хемометрического метода проекций на латентные структуры позволяет определять азокрасители в их смеси после десорбции с магнитных наночастиц без хроматографического разделения, что значительно сокращает стоимость и время анализа;
- практическая значимость работы состоит также в понижении предела обнаружения в 50-75 раз и расширении диапазона определяемых содержаний азокраси-

телей спектрофотометрическим методом в водных растворах без применения концентрирования.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ достоверность результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследования, статистической обработкой результатов, согласием между результатами, полученными независимыми методами, а также отсутствием противоречий с известными физико-химическими закономерностями, апробацией данных на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в выборе объектов исследования, постановке задач, выборе методов синтеза и исследования магнитных наночастиц, расчете основных характеристик сорбции и концентрирования, сопоставлении моделей сорбции красителей, разработке методик их определения в объектах, обработке и интерпретации экспериментальных данных, участии в формулировании выводов, написании научных статей.

В ходе защиты диссертации были озвучены следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Кубракова И.В.: «...Какова толщина оболочки модифицированных МНЧ и структура сорбционного слоя? В чем автор видит причины различий величин площади поверхности и объема пор частиц (а скорее, их агломератов) при использовании различных агентов? Что собой представляет оригинальная установка, на которой проводили синтез? В главе 2 говорится о совмещении стадий синтеза МНЧ и их модификации, но автор ошибочно называет синтез одностадийным (one-pot синтез)... При исследовании сорбционных свойств обычно рассматривают зависимость степени извлечения от соотношения $V:m$, а не от каждого из этих параметров. Чем автор объясняет медленную десорбцию красителей с сорбентов (табл. 4.6)...? Несмотря на утверждение об ускорении процедуры отделения сорбента путем магнитной сепарации, конкретные сравнительные данные в работе не приведены... Содержание красителей в объектах, выбранных для иллюстрации аналитических возможностей методик, на несколько порядков превышает достигнутые авторами пределы определения (нг/мл)...».

Официальный оппонент Толмачева В.В.: «В обзоре литературы есть раздел, который называется «Определение синтетических красителей в объектах с применением МТФЭ»..., хотелось бы видеть в этом разделе больше информации об определении красителей. С чем может быть связано уменьшение среднего размера наночастиц после модификации хитозаном и полиэтиленимином? Чем определялся выбор массы модифицированных наночастиц при построении изотерм

сорбции? В работе оценены возможности повторного использования наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном и полиэтиленгликолем, однако не приведены эти данные для цетилтриметиламмоний бромид, полиакриловой кислоты и додецилсульфата натрия... В разделе 5.1 ... для кофе, таблеток и пастилок для рассасывания не описана пробоподготовка образцов...».

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. Казаринов И.А., проф. Кулапина Е.Г. и проф. Горячева И.Ю. Членами диссертационного совета отмечены положительные стороны работы, ее фундаментальный характер и практическая значимость, критических замечаний высказано не было.

Соискатель Казиминова Ксения Олеговна ответила на все вопросы, задаваемые ей в ходе заседания, согласилась с частью замечаний и привела собственную аргументацию относительно выбора условий синтеза и модификации МНЧ магнетита катионными полиэлектролитами и ПАВ, графического представления данных, а также сформулировала закономерности сорбции азокрасителей разной структуры на модифицированных МНЧ, выявив взаимосвязь природы модификатора и природы красителя.

На заседании 26 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Казимировой К.О. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, имеющей значение для развития гибридных методов аналитической химии, а именно в выявлении закономерностей сорбции и концентрирования азокрасителей на модифицированных полиэлектролитами наночастицах магнетита и разработке методик их определения спектрофотометрическим методом в некоторых пищевых объектах.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, участвовавших в заседании, из 14 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 14, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета
Ученый секретарь диссертационного совета
26 июня 2024 г.


Горячева Ирина Юрьевна
Русанова Татьяна Юрьевна