

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ ДИДУХ-ШАДРИНОЙ СВЕТЛАНЫ ЛЕОНИДОВНЫ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 04 октября 2023 года № 21

О присуждении Диду-Шадриной Светлане Леонидовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов» в виде рукописи по специальности 1.4.2. Аналитическая химия принята к защите 21.06.2023 г. (протокол заседания № 16) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Диду-Шадрина Светлана Леонидовна, 04 декабря 1978 года рождения, работает в должности научного сотрудника научно-исследовательского инженерного центра «Кристалл» и доцента Кафедры физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск.

Диссертацию «Сорбенты на основе неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами, для концентрирования и определения цветных и благородных металлов» на соискание ученой степени кандидата химических наук Диду-Шадрина (Диду) Светлана Леонидовна защитила в 2009 году в диссертационном совете Д 212.269.04 при Томском политехническом университете.

Диссертация выполнена в научно-исследовательском инженерном центре «Кристалл» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет», Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный консультант Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Лаборатории физикохимии металлургических процессов и материалов, профессор Кафедры композиционных материалов и физикохимии

металлургических процессов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет».

Официальные оппоненты:

Цизин Григорий Ильич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Лаборатории концентрирования Кафедры аналитической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

Гавриленко Михаил Алексеевич, доктор химических наук, доцент, профессор Отделения химической инженерии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;

Папина Татьяна Савельевна, доктор химических наук, доцент, начальник Химико-аналитического центра, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения РАН, г. Барнаул дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном директором ГЕОХИ РАН, доктором химических наук, член-корреспондентом РАН Хамизовым Р.Х., подготовленным Колотовым Владимиром Пантелеймоновичем, доктором химических наук, член-корреспондентом РАН, заведующим Лабораторией методов анализа и исследования веществ и материалов и Марютиной Татьяной Анатольевной, доктором химических наук, заведующей Лабораторией концентрирования, указали, что диссертационная работа «Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов» Дидух-Шадриной Светланы Леонидовны полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления Правительства Российской Федерации «О порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 18.03.2023 г. (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), и является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные методологические решения в области сорбционных методов разделения и концентрирования, широко используемых как в технологии, так и в аналитических целях, а ее автор, Дидух-Шадрина Светлана Леонидовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании расширенного семинара Лаборатории

концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), протокол № 4 от 10.08.2023 г.

По материалам диссертации опубликовано 32 статьи в рецензируемых журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, базы цитирования РИНЦ, Scopus и Web of Science, получено 13 патентов РФ. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 281 стр. (17,6 печ. л.), личный вклад автора – 12,0 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N. Palladium(II) and cobalt(II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt // *Mendeleev Communications*. 2009. V. 19, № 5. P. 167-169.
2. Losev V.N., S.L. Didukh, Trofimchuk A.K., Zaporozhets O.A. Adsorption-Photometric and Test Determination of Copper Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Bathocuproinedisulfonic Acid // *Adsorption Science & Technology*. 2014. V. 32, № 6. P. 443-452.
3. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-Р-солью, для концентрирования и определения кобальта // *Журнал аналитической химии*. 2015. Т. 70, № 6. С. 594-601.
4. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Применение кремнезема, иммобилизованного тайроном, для концентрирования и АЭС-ИСП определения металлов в природных водах // *Журнал аналитической химии*. 2016. Т. 71, № 11. С. 1137-1144.
5. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина А.Н., Максимов Н.Г., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием кремнезема с функциональными группами нитрозо-Р-соли и нитрозо-Н-соли // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72, № 1. С. 50-56.
6. Didukh S., Losev V., Borodina E., Maksimov N., Trofimchuk A., Zaporozhets O. Separation and Determination of Fe(III) and Fe(II) in Natural and Waste Waters Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Tiron // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2017. V. 2017, Article ID 8208146, 9 стр.
7. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Неорганические оксиды с иммобилизованными Феррозином и Ференом С для сорбционно-спектрометрического определения железа(II) // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73, № 3. С. 189-197.

8. Лосев В.Н., Метелица С.И., Дидух С.Л., Кашкевич А.И., Трофимчук А.К., Сирьк Е.А. Люминесцентное определение меди(I), серебра(I), золота(I) и платины(II) с использованием 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты, в том числе закрепленной на поверхности кремнезема // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 1. С. 37-45.
9. Didukh-Shadrina S.L., Buyko O.V., Losev V.N. Solid-phase extraction and fluorimetric determination of Zn(II) in natural water using novel adsorbent based on silica modified with polyhexamethylene guanidine and Ferron // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2019. V. 101, № 7. P. 943-955.
10. Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74, № 8. С. 574-579.
11. Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Samoilo A., Trofimchuk A.K., Nesterenko P.N. Determination of Metals in Natural Waters by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy after Preconcentration on Silica Sequentially Coated with Layers of Polyhexamethylene Guanidinium and Sulphonated Nitrosonaphthols // International Journal of Analytical Chemistry. 2019. V. 2019. Article ID 1467631. 13 стр.
12. Didukh-Shadrina S., Losev V., Metelitsa S., Trofimchuk A., Zaporozhets O. Simultaneous ICP-MS determination of trace metals in natural water and snow after their preconcentration on novel adsorbent based on Al₂O₃ impregnated with Alizarin Complexone // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2020. V. 102, №10. P. 2322-2341.
13. Losev V.N., Didukh-Shadrina S.L., Orobyeva A.S., Metelitsa S.I., Samoilo A.S., Zhizhaev A.M., Trofimchuk A.K. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination // Journal of Hazardous Materials. 2020. V. 407. ArtID. 124383. 12 стр.
14. Losev V.N., Didukh-Shadrina S.L., Orobyeva A.S., Metelitsa S.I., Borodina E.V., Ondar U.V., Nesterenko P.N., Maznyak N.V. A new method for highly efficient separation and determination of arsenic species in natural water using silica modified with polyamines // Analytica Chimica Acta. 2021. V. 1178. ArtID. 338824
15. Losev V., Didukh-Shadrina S., Orobyeva A., Borodina E., Elsufoev E., Metelitsa S., Ondar U. Speciation of inorganic selenium in natural water by solid-phase extraction using functionalized silica // Analytical Methods. 2022. V. 14, №28. P. 2771-2781.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **пять** отзывов. Все отзывы положительные и содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. Слепченко Галины Борисовны, доктора химических наук, профессора отделения химической инженерии, профессора Исследовательской школы химических и

биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Отзыв содержит замечания: «1) В автореферате приводятся сравнения результатов определения различных элементов и их форм, предлагаемыми автором сорбционно-люминесцентными и сорбционно-фотометрическими независимыми ААС и АЭС-ИСП методами. На наш взгляд, было бы логично провести сравнение предлагаемых сорбентов с другими используемыми при сорбционных выделениях рассматриваемых аналитов, чтобы наглядно показать преимущества. 2) В таблицах 10, 12, 16 и 24 следовало бы конкретизировать, каким именно методом (ААС и АЭС-ИСП и МС-ИСП) получены результаты определения соответствующих аналитов».

2. **Тихомировой Татьяны Ивановны**, доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника Кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв содержит замечания: «1) В тексте автореферата на стр. 15 указано: «Сорбционное извлечение карбоксипроизводных ОР по сравнению с их сульфированными аналогами наблюдается в более узком диапазоне рН, сдвинутым в область больших значений рН, что связано с более высоким значением константы ионизации карбоксильных групп». Вероятно, речь идет не о константах ионизации, а о значениях рКа. 2) В подписи к рис. 24 отсутствуют условия, при которых получены данные для кривых 1, 2 и 3.»

3. **Темерева Сергея Васильевича**, доктора химических наук, доцента, заведующего Кафедрой техносферной безопасности и аналитической химии, профессора Института химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет». Отзыв содержит замечания по оформлению: «1) Формулировку диссертационной темы следовало сократить. 2) В разделе «Степень разработанности темы исследования» следовало упомянуть о значимости московской школы сорбционно-оптических методов и вкладе профессоров В.К. Рунова, А.А. Попова, С.В. Качина, В.Н. Лосева сорбционно-инструментальные комбинированные методы элементного и вещественного химического анализа аналитов в сложных матрицах. 3) в таблице 11 (страница 32) выводах 5 и 6 на страницах 44, 45 автореферата некорректно использовано словосочетание «поверхностная концентрация реагента», концентрация – количество вещества в единице объема».

4. **Апери Владимира Владимировича**, доктора химических наук, главного научного сотрудника ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв содержит вопрос: «Результаты многих исследований (условий модифицирования неорганических оксидов полиаминами, устойчивости модифицированных фаз, некоторых особенностей их функционализации и применения в химическом анализе) продемонстрированы на примере сорбентов на основе SiO₂. Не вполне понятно, насколько

полученные данные могут быть перенесены на другие неорганические матрицы, рассматриваемые в работе?».

5. **Беклемишева Михаила Константиновича**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв содержит одно замечание: «В разделе «Научная новизна» автор указывает, что им «сформулированы критерии прогнозирования сорбционных и аналитических свойств модифицированных неорганических оксидов». Однако формулировок этих критериев не удастся найти ни в автореферате, ни в диссертации».

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Дидух-Шадринной Светланы Леонидовны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в России в области аналитической химии, в данной организации собраны все ведущие специалисты в области сорбционного концентрирования. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., профессора Цизина Григория Ильича* обусловлен тем, что он является одним из ведущих специалистов в области сорбционного концентрирования и сочетания способов концентрирования и последующего определения элементов атомно-спектроскопическими методами. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., доцента Гавриленко Михаила Алексеевича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза сорбционных носителей на основе кремнезема и полиметакрилатных матриц, их модифицирования различными соединениями с целью выделения ионов металлов и их последующего определения в фазе сорбента молекулярно-спектроскопическими методами анализа и тест-методами. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., доцента Папиной Татьяны Савельевны* обусловлен ее высокой квалификацией в области анализа природных и техногенных вод с использованием концентрирования и спектроскопических методов анализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый способ получения сорбентов на основе неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) путем последовательного модифицирования их поверхности водными растворами полимерных полиаминов и сульфо- или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов;

показано, что на поверхности неорганических оксидов наиболее прочно закрепляются олигомерные формы полиаминов линейного строения с максимальной молекулярной массой; закрепление полиаминов на поверхности неорганических оксидов **подтверждено** дифференциально-термическим анализом, ИК-спектроскопией, элементным анализом, электронной микроскопией с системой микроанализа;

показано, что аминированные неорганические оксиды обладают анионообменными свойствами и способны к взаимодействию с анионными формами Cr(VI), As(V), Se(VI), хлорокомплексами Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), анионными комплексами As(III) и Pd(II) с унитиолом и органическими реагентами, имеющими в своем составе кислотные группы;

установлено, что сорбционная емкость аминированного кремнезема по отношению к извлекаемой анионной форме элемента зависит от природы и поверхностной концентрации полиамина и увеличивается в ряду $\text{SiO}_2\text{-ПБ} < \text{SiO}_2\text{-ПДДГ} < \text{SiO}_2\text{-ПГМГ} < \text{SiO}_2\text{-ПДДА} < \text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$;

изучены условия сорбционного извлечения комплексообразующих сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов аминированными неорганическими оксидами в зависимости от природы матрицы сорбента, природы закрепленного полиамина, природы и концентрации реагента, количества сульфогрупп в его составе;

установлено, что с увеличением количества сульфогрупп в составе органического реагента увеличивается диапазон pH его количественного извлечения и устойчивость закрепления на поверхности аминированных неорганических оксидов, а сорбционная емкость снижается пропорционально увеличению количества сульфогрупп в составе молекулы;

показано, что Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 имеют на поверхности активные центры, способные к взаимодействию с закрепленными O,O-содержащими органическими реагентами и производными 8-оксихинолина;

определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), Mn(II), Cr(III), Cd(II), Tb(III), Eu(III), Pd(II), Ag(I), Pt(IV), Au(III) в статическом и динамическом режимах в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации органического реагента, pH раствора, времени контакта фаз;

показано, что диапазон pH количественного извлечения ионов металлов уменьшается, а время установления сорбционного равновесия увеличивается в ряду сорбентов на основе $\text{SiO}_2 \approx \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, модифицированных одним и тем же реагентом; независимо от поверхностной концентрации реагента и природы матрицы сорбента на поверхности образуются координационно-насыщенные комплексные соединения;

разработан комплекс комбинированных методик сорбционно-спектроскопического и тест-определения химических элементов в объектах различного вещественного состава и

агрегатного состояния, как непосредственно в фазе сорбента, так и в десорбирующих растворах;

установлены факторы, влияющие на метрологические характеристики разработанных методик: природа неорганического оксида, количество закрепленного органического реагента, масса сорбента;

предложена двухколоночная система для последовательного разделения и АЭС-ИСП и МС-ИСП определения форм химических элементов: Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV), Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I) с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами, и кремнеземов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получена фундаментальная информация о методологии получения сорбентов на основе неорганических оксидов с заданными физико-химическими и аналитическими характеристиками последовательным модифицированием их поверхности полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов;

установлены различия в модифицировании поверхности оксидов кремния и оксидов металлов (алюминия, циркония и титана), как полимерными полиаминами, так и сульфопроизводными органических реагентов;

изучено влияние поверхностной концентрации реагента на сорбционную емкость сорбентов и на метрологические характеристики разработанных сорбционно-фотометрических и сорбционно-люминесцентных методик определения химических элементов непосредственно в фазе сорбентов.

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

сформулированы рекомендации по выбору неорганических оксидов, полимерных полиаминов, сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов, условий их закрепления для получения сорбентов с заданными сорбционными и аналитическими свойствами;

разработан комплекс методик сорбционно-спектроscopicкого определения элементов с молекулярно- и атомно-спектроscopicкими окончаниями, также *предложены* тест-методики определения в варианте индикаторных трубок и цветовых шкал, методики разделения, концентрирования и определения химических форм элементов (Fe, Cr, Se, As, Cu);

проведенные исследования по закреплению сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов, концентрированию химических элементов и влиянию различных факторов

(природы матрицы сорбента, массы сорбента и количества закрепленного органического реагента) на метрологические характеристики сорбционно-спектроскопических методик определения аналитов могут *служить основой* для предсказания физико-химических и аналитических свойств предложенных сорбентов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Достоверность представленных результатов обеспечена комплексным подходом с использованием физико-химических методов исследования и анализа и современного оборудования. Правильность полученных результатов по определению содержания химических элементов в образцах различного вещественного состава и агрегатного состояния подтверждена анализом стандартных образцов состава природных вод, сопоставлением с результатами, полученными другими независимыми методами анализа и использованием метода «введено-найдено». Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в формировании основных направлений исследований, общей постановке проблем, разработке подходов и методологии исследований, решении основных задач, непосредственном участии во всех этапах исследования от постановки задач, экспериментальной работы до анализа, обсуждения и систематизации полученных данных. Выбор направления исследований проводился совместно с научным консультантом.

В ходе защиты диссертации было высказано следующее критическое замечание: в докладе не раскрыт вопрос о толщине модифицирующего слоя на поверхности сорбента.

Соискатель Дидух-Шадрина С.Л. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что возможности определить толщину слоя полимера в несколько нанометров не было, но согласно литературным данным, существует две гипотезы о расположении молекул полиаминов на поверхности сорбентов – в виде молекулярных клубков или в виде линейных цепей, образующихся в результате изменения конформации полимерных цепей после адсорбции; предполагается, что подобный механизм реализуется и при модификации неорганических оксидов полиаминами.

На заседании 4 октября 2023 г., протокол № 21, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и исследованию сорбционных свойств по отношению к ионам химических элементов новых сорбционных материалов на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полимерными полиаминами, сульфо- или карбоксипроизводными органических реагентов, являющееся крупной научной задачей и вносящей существенный

вклад в развитие методов сорбционного концентрирования и разделения, присудить Диду-Шадриной Светлане Леонидовне ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 5 (пять) докторов наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 1 (один).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

4 октября 2023 г.

