

Соискатель: **ТРОФИМОВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ**

Тема диссертационной работы: **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ И АРМИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ: РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОД**

Шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым выполнена диссертация: **02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

На заседании **21 ФЕВРАЛЯ 20198 ГОДА** ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук **ПРИНЯЛ РЕШЕНИЕ ПРИСУДИТЬ ТРОФИМОВУ ДЕНИСУ АЛЕКСАНДРОВИЧУ УЧЕНУЮ СТЕПЕНЬ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК** ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

На заседании из **29** человек, входящих в состав диссертационного совета, присутствовали **22** человека, из них **16** докторов наук по специальности аналитическая химия, в том числе **5** докторов наук, обеспечивающих химические науки. Результаты голосования: за - **22**, против - **нет**, недействительных бюллетеней – **нет** (Протокол № 7 от 21.02.2019)

1. Колотов Владимир Пантелеймонович, д.х.н., чл.-корр. РАН (председатель заседания, зам. председателя совета)
2. Спиваков Борис Яковлевич, д.х.н, чл.-корр. РАН (зам. председателя совета)
3. Захарченко Елена Александровна, к.х.н. (ученый секретарь)
4. Баранов Виктор Иванович, д.ф.-м..н., профессор
5. Волынский Анатолий Борисович, д.х.н
6. Дворкин Владимир Ильич, д.х.н., профессор
7. Дементьев Василий Александрович, д.ф.-м.н., профессор
8. Долгоносов Анатолий Михайлович,
9. Зуев Борис Константинович, д.т.н., профессор
10. Калмыков Степан Николаевич, д.х.н., член-корр. РАН
11. Карпов Юрий Александрович, д.х.н., академик РАН
12. Кубракова Ирина Витальевна, д.х.н.
13. Куляко Юрий Михайлович, д.х.н.
14. Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н.
15. Моисеенко Татьяна Ивановна, д.б.н., чл.корр. РАН
16. Новиков Александр Павлович, д.х.н.
17. Новосадов Борис Константинович, д.ф.-м.н.
18. Романовская Галина Ивановна, д.х.н.
19. Севастьянов Вячеслав Сергеевич, д.т.н.
20. Федотов Петр Сергеевич, д.х.н.
21. Филиппов Михаил Николаевич, д.ф.-м.н., профессор
22. Хамизов Руслан Хажсетович, д.х.н.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.109.01,
созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по
диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 21.02.2019 № 7

О присуждении Трофимову Денису Александровичу, гражданину России, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ И АРМИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ: РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОД** по специальности 02.00.02 - аналитическая химия принята к защите 19 декабря 2018 года (протокол заседания № 6) диссертационным советом Д.002.109.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19. Приказ о создании совета № 75/нк от 15.02.2013.

Соискатель **Трофимов Денис Александрович**, 1979 года рождения, в 2001 г. окончил Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет, кафедра аналитической химии, специальность «Химия»). В 2005 году соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по специальности аналитическая химия. Работает младшим научным сотрудником в лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель - доктор химических наук Шкинев Валерий Михайлович, ГЕОХИ РАН, лаборатория концентрирования, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Булычев Николай Алексеевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела люминесценции им. С.И. Вавилова, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Филичкина Вера Александровна, кандидат химических наук, заведующая кафедрой сертификации и аналитического контроля, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанном заведующим лабораторией полимерных мембран, доктором химических наук, профессором Волковым Алексеем Владимировичем, указала, что применение мембранного похода для фракционирования компонентов вод позволяет получить информацию об их распределении по размерам частиц, в том числе в коллоидных растворах. Направленное модифицирование трековых мембран позволяет оптимизировать метод многоступенчатого фракционирования в режиме реального времени, снизить сроки проведения анализа и повысить достоверность результатов, что определяет важность и актуальность диссертационной работы Трофимова Д.А., посвященной модификации некоторых типов современных трековых мембран и разработке аналитических методик с их применением. В качестве **научной новизны** исследований отмечено, что автором разработаны методы повышения производительности трековых мембран с использованием структурной и химической модификации и впервые предложено применение армированных трековых мембран при анализе природных вод. С использованием современных физико-химических методов исследованы структура и свойства выпускаемых мембран и полученных автором модифицированных трековых мембран. Значение **исследования для практики** подтверждается разработанными автором новыми образцами модифицированных трековых мембран с повышенной устойчивостью к загрязнению, что позволило расширить область их применения в анализе различных природных сред. Несомненную ценность представляет предложенный автором метод непрерывной мембранной фильтрации, применимый как в полевых, так и в лабораторных условиях.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ. Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Нечаев А.Н., Апель П.Ю., Черкасов А.Н., Полоцкий А.Н., Первов Н.В., **Трофимов Д.А.**, Сергеев А.В., Мчедлишвили Б.В. Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны. // Критические технологии. Мембраны. 2003. № 4(20). С. 18.
2. Шкинев В.М., **Трофимов Д.А.**, Данилова Т.В., Роговая И. В., Моржухина С.В., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Армированные трековые мембраны в методах оценки качества природной и питьевой воды. // Журнал Аналитической Химии. 2008. Т.63. №4. С. 363.
3. **Trofimov D.A.**, Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Schué F., Improvement of pore geometry and performances of poly(ethylene terephthalate) track membranes by a protective layer method using plasma-induced graft polymerization of 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-octene monomer. // Journal of Membrane Science, 2009. V. 326. I. 2. P. 265.
4. **Трофимов Д.А.**, Данилова Т.В., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Мчедлишвили Б.В., Плазменная модификация трековых мембран N-изопропилакриламидом. // Критические технологии. Мембраны. 2009. №3(43). С. 9.
5. **Trofimov D.A.**, Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Modification of the surface and pores of poly(ethylene terephthalate) track membranes using N-isopropylacrylamide for improvement of membrane performances // Mendeleev Communication, 2017, 27, 1-3.
6. Митрофанова Н.В., Сергеев А.В., Хохлова Т.Д., Нечаев А.Н., Березкин В.В., **Трофимов Д.А.**, Мчедлишвили Б.В. Модифицированные трековые мембраны. II. Модификация трековых мембран водорастворимыми полимерами. // Сборник "Трековые мембраны: синтез, структура, свойства и применения" М. ИК РАН. 2004. С. 8.

В работах представлены результаты исследования структуры и свойств исходных и модифицированных мембран, на основе полиэтилентерефталата. Описано применение метода пробоподготовки с использованием полученных фильтров, проведен анализ данных по содержанию микрокомпонентов реальных образцов вод полученных при использовании разработанного метода. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. Требования к публикациям (пп. 13 и 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 года) выполнены полностью. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации входят в российские и международные базы данных и хорошо цитируются.

На диссертацию и автореферат поступило 15 отзывов. Все отзывы положительные. Положительных отзывов без замечаний — 2. Отзывы поступили от:

1. **Адельмо Монталван Эстрада**, PhD, Агентство по ядерной энергии и технологии, Куба.
2. **Ахметьевой Нины Петровны**, к.г.-м.н., с.н.с. лаборатории гидрогеологических проблем охраны окружающей среды Института водных проблем РАН

Положительных отзывов с замечаниями и рекомендациями – 13. Отзывы поступили от:

1. **Цизина Григория Ильича**, д.х.н., профессора, г.н.с. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.
 - Все представленные в таблицах данные приведены без доверительных интервалов.
2. **Беклемишева Михаила Константиновича**, д.х.н., профессора, ведущего научного сотрудника кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.
 - В работе получены интересные новые мембраны, хотелось бы видеть и результаты аналитического использования этих мембран (в работе использованы только армированные трековые мембраны).
 - В обзоре литературы рассмотрены разные типы мембран, но при обсуждении результатов автор не сравнил характеристики полученных мембран и мембран предшественников.
3. **Королевой Марины Юрьевны**, д.х.н., профессора кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева.
 - Приведены результаты исследования свойств мембраны со слоем смарт-полимера, выполненные на модельных растворах. Было бы интересно получить данные по их использованию для реальных водных объектов.
4. **Кононенко Натальи Анатольевны**, д.х.н., профессора кафедры физической химии и **Темердашева Зауаля Ахлоовича**, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета.
 - Какие давления использовались при изучении производительности трековых мембран? Такую информацию можно было бы получить из анализа рис.4, однако на нем отсутствуют оси координат.
 - На стр.13 автореферата автор приводит результаты экспериментального исследования производительности трековых мембран с коническими порами и утверждает, что их производительность выше, чем теоретически рассчитанная величина. Тогда возникает естественный вопрос, в чем причина: в погрешности эксперимента или неправильном выборе теоретического расчета?
5. **Ананьевой Ирины Алексеевны**, к.х.н., с.н.с. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.
 - возможно ли использование разработанных улучшенных трековых мембран в анализе загрязненных вод, в частности сточных вод?

- ставилась ли задача разработки универсальных мембран для анализа различных природных объектов?
- каков срок эксплуатации синтезированных мембран?
- 6. **Шмыкова Алексея Юрьевича**, к.т.н., в.н.с., зав. сектором генетических и иммунных методов анализа ИАП РАН
 - Отсутствие доверительных интервалов на графиках и в таблицах
- 7. **Иванова Александра Вадимовича**, д.х.н., доцента кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией аналитической химии и методов разделения ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН
 - Не внесены числовые деления на осях (рис. 4 «Зависимость производительности от температуры...», стр. 12 автореферата).
- 8. **Романовской Галины Ивановны**, д.х.н., в.н.с. лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН
 - Не приведено сравнение разработанного метода с другими существующими методами для получения информации о распределении элементов между молекулами и частицами
 - На стр. 13 дано очень схематичное объяснение образования ковалентной связи фторсодержащего полимера с поверхностью исходной мембраны, было бы уместно поместить в текст спектры РФС исходной и модифицированной поверхности
- 9. **Калмыковой Елены Николаевны**, д.х.н., доцента, зав. кафедрой химии Липецкого государственного технического университета.
 - Наличие синтаксических и орфографических ошибок, опечатки, на стр. 9 впервые указано сокращение «СЭМ» и не обозначена его расшифровка.
- 10. **Смирновой Ирины Павловны**, д.б.н., профессора РУДН, медицинский институт, кафедра биохимии им. академика Березова.
 - полезно было бы получить данные по практическому применению данных мембран в биотехнологических процессах, в частности при получении ферментных препаратов
- 11. **Шпигуна Олега Алексеевича**, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессора кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и **Пирогова Андрея Владимировича**, д.х.н., профессора, в.н.с. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.
 - в таблицах 3-5 следовало бы привести доверительные интервалы и количество параллельных измерений
 - в разделе научная новизна слово впервые не рекомендуется (подразумевается, что все изложенное здесь - действительно получено впервые)
- 12. **Кизима Николая Федоровича**, д.х.н., профессора, зав. кафедрой Фундаментальная химия Новомосковского института (филиала) РХТУ им. Д.И.Менделеева

- Не совсем ясен механизм «сенсбилизации» (с. 10 автореферата).
- Имеются неточности в оформлении: на с.9 автореферата 3-я строчка снизу вместо «ассиметричными» должно быть «асимметричными», в табл. 2 (с. 15) в размерности производительности левую скобку следует перенести правее знака дроби, представляется завышенной точность краевого угла смачивания (с. 14).

13. **Мокшиной Надежды Яковлевны**, д.х.н., доцента, профессора кафедры физики и химии ВУНЦ ВВС Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина

- Рис.4 автореферата не имеет осей с численными значениями производительности и давления
- Заявленные задачи, научная новизна и выводы подразумевают наличие патентов, что придало бы несомненную весомость исследованию.

В целом отмечается, что перечисленные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего высокого уровня диссертации. Диссертация вносит теоретический и практический вклад в разработку методик определения содержания элементов в пробах природных вод с применением новых типов трековых мембран. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов не вызывает сомнения. Трофимов Д.А. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности аналитическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их научными и практическими достижениями, как в области аналитической химии, так и в области разработки мембран и мембранного фракционирования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Разработан метод мембранного фракционирования компонентов природных вод с использованием модифицированных трековых мембран.
- Созданы оригинальные способы и оборудование для химической, геометрической и механической модификации трековых мембран.
- Получены мембраны на основе полиэтилентерефталата со свойствами поверхности, измененными с использованием низкотемпературной плазмы, мембраны с асимметричными порами, с ковалентно связанным слоем термочувствительного полимера.
- Исследованы свойства и характеристики мембран в зависимости от способа их модификации.
- Исследованы комплексные соединения металлов с макромолекулами, выделенные из природной и питьевой воды с применением фракционирования и элементного анализа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказан

механизм получения новых типов трековых мембран с улучшенными свойствами путем химического, механического и «геометрического» модифицирования. Развитые подходы, применительно к проблематике диссертации, дают возможность создания высокопроизводительных и селективных мембран с улучшенными свойствами поверхности, имеющие малый внутренний объем и низкую адсорбционную способность, а также повышенную прочность. Проведенная модификация трековых мембран позволяет расширить область их применения в анализе различных природных объектов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики подтверждается тем**, что разработаны трековые мембраны с улучшенными свойствами поверхности, имеющие малый внутренний объем и низкую адсорбционную способность, а также повышенную прочность, что позволят расширить область их применения в анализе различных природных объектов. Предложен оригинальный метод непрерывной мембранной фильтрации, применение которого возможно как непосредственно на месте отбора проб, так и в лабораторных условиях. Кроме этого использование данного метода позволяет производить отбор и анализ фракций как после проведения разделения, так и непосредственно в режиме реального времени.

На основе разработанных мембран проведено размерное фракционирование комплексных соединений металлов с макромолекулами в природных водах, получены результаты количественного определения выделенных фракций разработанным методом с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Полученные данные дают возможность оценить экологическую ситуацию в окружающей среде и определить источники загрязнения.

Оценка достоверности результатов исследования:

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечена совпадением данных, полученных различными независимыми сравнительными методами, в частности, методами пробоподготовки с использованием стандартных коммерческих мембран. Масс-спектрометрическое определение элементов в анализируемых пробах контролировалось методом «введено-найдено», анализом стандартных образцов состава, а также подтверждено оценками погрешности экспериментов с использованием статистической обработки.

Личный вклад автора. Автор диссертации участвовал в планировании исследований, экспериментальных работах, обработке результатов и подготовке публикаций. Работа является обобщением результатов теоретических и экспериментальных исследований. Результаты, представленные в работе, получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Диссертационная работа Трофимова Д.А. «Модифицированные и армированные трековые мембраны: разработка и применение при анализе вод» на

соискание ученой степени кандидата химических наук представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. Постановлений № 335 от 21.04.2016, № 748 от 02.08.2016, № 650 от 29.05.2017, № 1024 от 28.08.2017, № 1168 от 01.10.2018). Работа содержит решение важной аналитической задачи – анализа макромолекул и частиц природных вод на основе разработанного оригинального метода непрерывной мембранной фильтрации, с применением модифицированных трековых мембран, отличающегося высокой производительностью и селективностью. Содержание работы соответствует специальности 02.00.02 — аналитическая химия.

На заседании 21 февраля 2019 года диссертационный совет принял решение **присудить** Трофимову Денису Александровичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **22** человек, из них **16** докторов наук по специальности аналитическая химия, в том числе **5** докторов, обеспечивающих химические науки, участвовавших в заседании, из **29** человек, входящих в состав совета, проголосовали за — **22**, против – **нет**, недействительных бюллетеней - **нет**.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
чл.-корр. РАН,
доктор химических наук


Кодотов Владимир Пантелеймонович

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук


Захарченко Елена Александровна

21 февраля 2019 года