

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.479.04, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 07 сентября 2023 г. № 12

О присуждении Максютовой Эльзе Ильдусовне, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Особенности электрохимического поведения сенсорных систем на основе графитового, угольно-пастового и полианилинового электродов в условиях их непрерывного функционирования» по научной специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 08 июня 2023 года (протокол № 6) диссертационным советом 24.2.479.04, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32), приказ № 519/нк от 24.03.2023 г.

Соискатель, Максютова Эльза Ильдусовна, 04 июля 1993 года рождения. В 2017 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 Химия с присвоением квалификации «Магистр». В 2021 г. окончила аспирантуру по очной форме обучения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки с присвоением квалификации «Исследователь».

Преподаватель-исследователь». Диплом об окончании аспирантуры выдан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный университет» в 2021 г.

В настоящее время работает в Акционерном Обществе «Уфимское агрегатное предприятие «Гидравлика» Государственной корпорации «Ростех» в должности ведущего инженера-технолога.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Сидельников Артем Викторович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры зеленой химии и ресурсосберегающих технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Официальные оппоненты:

1. Петрова Екатерина Владимировна, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, профессор;

2. Стожко Наталия Юрьевна, доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный экономический университет», кафедра физики и химии, заведующий кафедрой

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара, в своем положительном отзыве, подписанном Богомоловым Андреем Юрьевичем – доктором химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), доцентом, заведующим кафедрой «Аналитическая и физическая химия», указала, что диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны универсальные подходы к решению задач кинетики, термодинамики и в прикладном ракурсе – задачи аналитической химии. Диссертация соответствует требованиям п. 9 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с последующими изменениями).

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе 10 научных статей: из них 3 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, 7 включены в базу данных Web of Science; 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Общий объем публикаций по теме диссертации 7,6 п.л., авторский вклад – 2,1 п.л. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. А.В. Сидельников, Р.Р. Нигматуллин, В.Н. Майстренко, Г.К. Будников, Э.И. Максютова, А.А. Тихонова МГК-анализ вольтамперных временных рядов энантиомеров триптофана в условиях непрерывного функционирования сенсора // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51, № 9. – С. 94-102.

2. А.В. Сидельников, Р.Р. Нигматуллин, Г.К. Будников, Э.И. Максютова, В.Б. Богуславский Характеризация вольтамперных временных рядов твердых

электродов с использованием метода главных компонент // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 1006-1016.

3. R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.A. Khamzin, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova Temporal multi-sensor system for voltammetric recognition of L- and D-tryptophan enantiomers based on generalized principal component analysis // New Journal of Chemistry. – 2018. – V. 42, № 1. – P. 465-475. DOI: 10.1039/c7nj03695g

4. R.R. Nigmatullin, A.V. Sidelnikov, H.C. Budnikov, E.I. Maksyutova Description of Complex Fluids Electrochemical Data in the Frame of Percolation Model // Electroanalysis. – 2018. – V. 30, № 9. – P. 2053-2065. DOI:10.1002/elan.201800264

5. R.R. Nigmatullin, A.S. Vorobev, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova Detection of additives with the help of discrete geometrical invariants // Applied Sciences. – 2019. – V. 9, № 5 (926). DOI:10.3390/app9050926

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Ведущей организации ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет». Отзыв положительный. Имеются вопросы: 1) На с. 22,23 отмечено, что «анализ временных рядов решает две основные задачи: – задача идентификации, которая предполагает ответ на вопрос – каковы параметры системы, породившей данный временной ряд; – задача прогноза, цель которой – предсказывание будущих значений измеряемых параметров исследуемой системы по данным наблюдений». Возможно ли решать задачи прогноза с использованием темпоральной мультисенсорной системы? И какие это могут быть задачи? 2) Чем объясняется использование различных диапазонов потенциалов: в одних методиках не более 1.5 В, в методике с индикаторной реакцией – не более 1.7 В? 3) На с. 61 отмечается, что при использовании более широкого диапазона потенциалов (более 5 В) «графит теряет свойства, принимает свойства инертности и окисляется при достаточно высоких анодных потенциалах до углекислого газа». Возможно здесь

опечатка. Уточните, графит теряет или принимает свойства инертности при этих условиях? 4) Рис. 3.1. иллюстрирует скачкообразное смещение кластеров при непрерывном функционировании электрохимической ячейки. Чем обусловлено такое поведение во времени? 5) Изучение вольтамперометрического поведения аминокислоты (параграф 3.3.) было полезно дополнить экспериментами с варьированием рН буферного раствора, скорости развертки и диапазоном потенциалов, а не только исследовать концентрационную зависимость и влияние природы электрода. 6) На с. 108 заключение: «платформа на основе анализа темпоральной базы данных является относительно гибкой и универсальной, и может быть применена для исследования процессов с участием неэлектроактивных веществ. Проводили ли в работе факторный анализ? Какова природа характеристического параметра, связанного с природой и концентрацией неэлектроактивного вещества? И какова природа токов в этом случае? 7) На с. 113. В таблице приведены значения относительной погрешности моделирования. Необходимо ли с точностью до 6 знака после запятой приводить эти значения? И чем обусловлено различие более, чем в два раза значений погрешностей в анодной и остаточной области? 8) Горизонтальную ось на рисунках с распределением фрактальной размерности и количества перколяционных каналов следовало бы масштабировать не по расчетному показателю $\ln(z)$, а по исходному – потенциалу E . Это позволило бы лучше ориентироваться в кривых, проводить факторный анализ, сравнивать полученные кривые с исходными вольтамперограммами. 9) На с. 145 в табл. 5.2 приведены доверительные интервалы значений активационных параметров. Сколько параллельных измерений циклов (n) проводили в исследуемом температурном диапазоне и при какой доверительной вероятности P рассчитывали доверительные интервалы. Данные условия n и P следовало бы указывать; например, в конце названия таблицы в скобках. 10) С. 147, рис. 5.14. В условиях данного эксперимента в течение 100 циклов меняется ли

фрактальная структура поверхности пленочного сенсора (его D и b)? Вопрос вызван наличием пика вокруг 20-22 циклов. Чем он обусловлен?

2. Официального оппонента, доктора химических наук, доцента, профессора кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Петровой Екатерины Владимировны. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) Какие процессы, протекающие на границе раздела фаз электрод/раствор, определяют природу аналитического сигнала? Каким образом учитывался временной фактор? 2) Каким образом выбраны главные компоненты для МГК анализа, и как оценивалась вариация признаков? На чем основывался выбор оптимального числа главных компонент? 3) Непонятно, на основании каких данных величины – R_t , D_{sp} , A , B , α отнесены к физико-химическим. 4) Каким образом оценивалась воспроизводимость и стабильность аналитических сигналов при снятии вольтамперометрических характеристик? 5) Неясно, соотнесены ли фрактальные характеристики электрода с площадью рабочей поверхности. 6) Из работы неясно, имеет ли место корреляция результатов термодинамического анализа с данными другого метода и литературными данными.

3. Официального оппонента, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физики и химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» Стожко Наталии Юрьевны. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) В литературном обзоре представлены в основном два метода обработки вольтамперометрических массивов данных – МГК и ПЛС; подходят ли другие известные методы машинного обучения для обработки темпоральных электрохимических данных, кроме разработанных в работе методов? 2) На стр. 61 диссертации представлены фотографии поверхности сенсора до и после 2000 циклов регистрации вольтамперограмм; было бы полезным независимым методом

оценить фрактальную размерность поверхности и сравнить ее с фрактальной размерностью, рассчитанной по предложенным в работе подходам; например, определить фрактальную размерность по данным электронного микроскопа.

3) В работе для математического моделирования использовали метод главных компонент и проекцию на латентные структуры; их применение обосновано, правильность представленных результатов не вызывает сомнений; но не всегда соискателем отмечается точность и критерии правильности построения модели, которые приняты и использовались в работе; при обсуждении результатов следовало бы не только приводить значения, например, RMSEC на рис. 3.24, но и провести сравнение точности моделирования с точностью измерения электрохимических сигналов в выбранных условиях работы потенциостата/гальваностата; это позволяет надежно оценить случайную и систематическую составляющую погрешности эксперимента, и оценить/обосновать правильность выбора метода моделирования.

4) Метод ДГИ и результаты исследования электрохимического поведения сенсоров, количественного описания их «старения» и определения следов веществ в работе представлены в излишне «математизированном» формате; такой параметр, как угол корреляции, фактически является коэффициентом корреляции, который понятен для широкого круга исследователей; особенности моделей (например, геометрических), используемых для моделирования вольтамперометрических сигналов, можно было не отражать в обсуждении результатов, а некоторые параметры и их название/определение адаптировать к понятиям электрохимии и метрологии аналитической химии.

5) С какой фрактальной размерностью образовывалась полимерная пленка при определении витаминов? 6) Влияет ли природа БАВ на фрактальную размерность сенсорной системы? Можно ли связывать это изменение (при наличии) с термодинамическими параметрами индикаторной реакции полимеризации маркера? 7) Сколько по времени функционирует пленочный полианилиновый сенсор в условиях темпоральной регистрации

вольтамперометрических данных? 8) При использовании маркерного подхода к регистрации сигналов с анилином электрод фактически является одноразовым; какие способы регенерации пленочного полианилинового сенсора можно применить для экономии электродных материалов?

4. Доктора технических наук, заведующего кафедрой «Технологические машины и оборудование», профессора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Кузеева Искандера Рустемовича. Отзыв положительный. Имеется вопрос: В качестве дискуссионного необходимо обсудить вопрос, связанный с качеством поверхности электродов. Автор упоминает, что поверхность обладает шероховатостью и это видно на фотографии. Шероховатость поверхности рассматривают как геометрический фрактал типа «береговой линии». Если я правильно понял, то периодическое срезание поверхностного слоя и его обработка, создает впечатление нивелирования влияния геометрии поверхности электрода. Однако, при переходе от топологического размера 3 к топологическому размеру 2, формируется переходный дробно размерный слой, затрагивающий структуры на нано масштабном уровне. Наши исследования показывают, что при циклическом воздействии на конструкционные материалы будущая локализация разрушения в первую очередь формируется на нано масштабе. Такие изменения не могут не влиять на проводимые измерения. Возможно, некоторые обнаруженные эффекты по формированию пор, перколяции связаны именно с этим.

5. Кандидата технических наук, заведующей кафедрой «Зеленая химия и ресурсосберегающие технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Квятковской Адель Станиславовны. Отзыв положительный. Замечаний нет.

6. Кандидата химических наук, начальника отдела мониторинга органических загрязнителей воды центральной химико-бактериологической лаборатории центра аналитического контроля качества воды Государственного унитарного предприятия Республики Башкортостан «Уфаводоканал» Холовой Альфии Рустамовны. Отзыв положительный. Имеются вопросы: 1) Рис. 7. Чем отличается пространство данных и пространство измерений? 2) На рис. 17 – восемь главных компонент. Что они из себя представляют?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработаны электрохимические системы для вольтамперометрического определения следовых количеств малополярных и неполярных органических соединений;

- впервые изучены физико-химические свойства поверхности угольного, платинового, угольно-пастового и пленочного (полианилинового) электродов и закономерностей электрохимических процессов на границе электрод/электролит (неэлектролит) с применением темпорального подхода, метода дискретных геометрических инвариантов и перколяционной модели;

- впервые на основе вольтамперных временных рядов получены физико-химические параметры (Rt , Dsp , A , B , α), чувствительные к изменениям поверхности электрода или увеличению концентрации деполяризатора;

- определены фрактальные характеристики вольтамперометрического угольно-пастового электрода с органическим связующим – маслом и проведен их анализ;

– определены активационные параметры процессов, протекающих на границе пленочный (полианилиновый) электрод/исследуемый раствор в системах, содержащих анилин, о-анизидин, о-толуидин и витамины группы В с использованием метода ПЛС по данным емкостных и фарадеевских токов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– предложен подход к определению физико-химических характеристик электрохимических реакций и процессов с использованием вольтамперных временных рядов неэлектроактивных веществ и следовых количеств деполяризаторов;

– изучена фрактальная природа электрохимических процессов, обусловленная образованием перколяционных каналов – активных центров, участвующих в переносе заряженных частиц;

– усовершенствованы подходы к распознаванию неэлектроактивных веществ с использованием вольтамперметрических мультисенсорных систем.

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

– разработана методика вольтамперметрического распознавания неэлектроактивных компонентов на примере связующего УПЭ.

– на основе физико-химических характеристик электродных процессов представлена методика для вольтамперметрического определения следовых количеств электроактивных компонентов на примере триптофана на платиновом и графитовом электродах.

– предложены методика вольтамперметрического распознавания витаминов группы В и подход к термодинамическому анализу на основе индикаторной реакции электрополимеризации анилина и его аналогов в присутствии биологически активных веществ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены с применением современных физико-химических

методов анализа, осуществленных на современном сертифицированном оборудовании. Экспериментальные данные обрабатывались с использованием различных методов обработки данных: проекционных методов хемометрики, метода дискретных геометрических инвариантов и перколяционной модели.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех стадиях научно-исследовательского процесса: от постановки задачи до проведения экспериментальных работ и подготовки публикаций. Все выводы основаны на данных, полученных автором.

В ходе защиты диссертации было высказано критическое замечание по поводу недостаточного объяснения физикохимии поведения связующего масла в угольно-пастовых электродах при протекании тока.

Соискатель Максютова Э.И. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию на высказанное замечание: Масло в работе используется как многокомпонентный объект, в котором различное соотношение электропроводящих компонентов и диэлектриков. В частности, вода и растворенные в ней гидрофильные микрокомпоненты в масле обеспечивают протекание тока со значениями силы тока, характеристичной для данного масла.

На заседании 07.09.2023 г. диссертационный совет принял решение за решение задачи количественного описания реакций и процессов на границе раздела фаз электрод/раствор с участием следовых количеств химических компонентов, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, присудить Максютовой Эльзе Ильдусовне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов химических наук по профилю защищаемой диссертации, участвовавших в заседании; из 18 человек,

входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 15, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета



Мустафин Ахат Газизьянович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Исмагилова Альбина Сабирьяновна

07 сентября 2023 г.