

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Чернявської Анни Юріївни «Взаємодія катіонних флокулянтів поліакриламідного типу з аніонними барвниками і хелатними комплексами та використання її в аналізі», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія

Дисертаційна робота присвячена вивченню реакцій утворення йонних асоціатів аніонних барвників та хелатних комплексних аніонів з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу (КПАА). Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Дніпровського державного університету під науковим керівництвом доктора хімічних наук, професора Вишнікіна Андрія Борисовича.

Актуальність теми. Актуальність теми дисертаційного дослідження полягає у наступному. органічних барвників поліакриламідного типу (КПАА) широко використовуються для очищення природних і промислових вод. Однак в Україні на теперішній час відсутні нормовані методи контролю вмісту КПАА. У зв'язку з чим, виникла необхідність в розробці і опрацюванні відповідних методик аналізу. Відомі спектрофотометричні методики визначення інших катіонних поліелектролітів, які ґрунтуються на утворенні йонних асоціатів аніонних органічних барвників з поліелектролітів. Вони дозволяють визначати вміст флокулянтів на рівні ГДК у водах різних типів, є простими у виконанні, експресними, легко автоматизуються. Натомість, причини зміни забарвлення, особливості та закономірності таких реакцій вивчені недостатньо. Підбір реагентів має відбуватися більш обґрунтовано. Найбільш недостатньо вирішеною проблемою є заважаючий вплив сильних електролітів. Це потребує пошуку таких аналітичних систем, в яких стійкість йонних асоціатів катіонних поліелектролітів з аніонними барвниками або іншими забарвленими протийонами є суттєво більшою, ніж з супутніми аніонами. Поряд з традиційними аналітичними формами на основі йонних асоціатів з сульфоталеїновими та флуоресцеїновими аніонними барвниками є актуальним пошук реагентів серед хелатних комплексних сполук. Непрямий вплив, який проявляють аніони та нітрогеновмісні органічні сполуки на взаємодію барвників з поліелектролітами, досі не використовувався для визначення цих речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до держбюджетних тем Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України № 1-265-12 «Теорія формування аналітичної системи з метою керування процесом визначення як домішок, так і основної речовини» (2012–2014 рр., № держреєстрації: 0112U000195) та № 1-322-17 «Нові типи йонних асоціатів і комплексних сполук для

аналізу гідрооб'єктів гірничодобувних підприємств, лікарських препаратів, продуктів харчування» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U001204).

Метою роботи була розробка простих, високочутливих, селективних, експресних спектрофотометричних методик визначення густини заряду, вмісту катіонних поліакриламідів, неорганічних аніонів, активних компонентів лікарських препаратів – нітрогеновмісних органічних сполук на підставі встановлення особливостей та закономірностей реакцій утворення ІА ОБ та хелатних комплексних сполук з КПАА, з'ясування природи змін в спектрах поглинання.

Основні наукові результати роботи були такими.

1. Показано, що головним фактором, який обумовлює зміни в спектрах поглинання при взаємодії ОБ та КПАА, є утворення йонно-асоціативного зв'язку, наслідком чого є зсув кислотно-основної рівноваги.

2. Автором зроблено припущення, що поява додаткових гіпсохромно або у випадку флуоресцеїнових барвників і батохромно, зміщених смуг поглинання пов'язана з π - π електронною дисперсійною взаємодією, наслідком якої є агрегація йонів барвника. ПЕ утворюють стійкі ІА з двозарядною аніонною формою сульфоталейнових барвників.

3. Встановлено, що ІА, які утворюються між хелатними комплексними аніонами та катіонними ПЕ, є більш стійкими, ніж ІА з аніонними барвниками. Тому руйнування таких ІА неорганічними аніонами є практично відсутнім.

4. Показано, що при модифікації ПЕ зсув $pH_{1/2}$ сульфоталейнових барвників у більш кислу ділянку по відношенню до вихідного pK_2 дозволяє значно розширити вибір барвників при визначенні нітрогеновмісних органічних сполук з використанням ІА.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблені прості, експресні, високочутливі спектрофотометричні методики визначення КПАА з використанням як аналітичних форм ІА КПАА з сульфоталейновими барвниками та аніонними хелатними комплексами. Методики дозволяють визначати КПАА у природних та питних водах на рівні нижче ГДК. При використанні ІА $Mo(BPCH)_2:KPAА$ та $Cu(HFF)_2:KPAА$ для визначення КПАА можна застосовувати один градувальний графік незалежно від густини заряду у межах концентрацій КПАА від 0,4 до 4,0 мг/л. Методику визначення КПАА ФО у природних водах із застосуванням ІА $Mo(BPCH)_2-KPAА$ та $Cu(HFF)_2-KPAА$ впроваджено на підприємстві «Пологівський хімічний завод «Коагулянт».

Технічна новизна роботи підтверджується патентом України на корисну модель, який стосується кількісного спектрофотометричного визначення синтетичних катіонних флокулянтів.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 наукових статей у фахових виданнях (2 з яких входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 до Web of Science), 17 тез доповідей на профільних наукових конференціях, 1 патент на корисну модель, розділ у монографії.

Загальна характеристика дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 204 сторінки, з яких основний текст становить 155 сторінок.

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета та задачі досліджень, висвітлені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

У розділі 1 «Літературний огляд» проведено аналіз літератури за обраною темою. Надана характеристика катіонним поліакриламідом, використаним у роботі. Розглянуті існуючі спектрофотометричні методики визначення нітрогеновмісних органічних сполук.

У розділі 2 «Реагенти, апаратура та методики експериментальних досліджень» описані методики приготування вихідних розчинів реагентів; охарактеризоване використане обладнання та апаратура. Описані спектральні та кислотно-основні властивості використаних у роботі барвників. У роботі досліджені катіонні поліелектроліти – кополімери акриламиду та триметиламоній етилакрилату. Наведені методи розрахунку констант зв'язування КПАА з аніонними барвниками та неорганічними аніонами.

У розділі 3 «Дослідження взаємодії аніонних барвників з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заряду» з'ясований вплив КПАА на спектрофотометричні та кислотно-основні характеристики сульфоталеїнових (бромкрезолового пурпурового (БКП), бромфенолового синього (БФС) фенолового червоного (ФЧ), хлорфенолового червоного (ХФЧ), бромтимолового синього (БТС)), флуоресцеїнових (еритрозину (ЕР), еозину (ЕО)), та деяких інших барвників (хромазуролу S (ХАЗ), бромпірогалолового червоного (БПЧ)). Показано, що при взаємодії сульфоталеїнових барвників з КПАА зменшується інтенсивність смуги поглинання однократно йонізованої форми барвника і синхронно з цим збільшується інтенсивність смуги двократно йонізованої форми. Запропоновано механізм взаємодії барвника та досліджених поліелектролітів. Розраховані константи стійкості для ІА КПАА з деякими барвниками та аніонами сильних кислот. Константи стійкості ІА КПАА-ОБ складають у випадку БКП – $(1,68 \pm 0,38) \times 10^6$, БФС – $(1,13 \pm 0,19) \times 10^6$, а для ІА КПАА з хлорид аніоном – $2,3 \times 10^3$, сульфат-іоном – $1,72 \times 10^5$.

У розділі 4 «Вплив катіонних флокулянтів поліакриламідного типу на утворення хелатних комплексних сполук та його використання для визначення йонів металів та

катионних поліелектролітів» з'ясований вплив КПАА на комплексоутворення в системах органічний реагент (ОР)-йон металу. Модифікуючу дію КПАА порівнювали з дією катионної ПАР – цетилпіридиній хлориду (ЦПХ). Показано, що модифікуюча дія полімерних і мономерних ПАР на утворення координаційних сполук є близькою. В обох випадках спостерігається батохромний зсув смуги поглинання комплексної сполуки щодо смуги ОР, присутній гіперхромний ефект.

У розділі 5 «Вплив неорганічних аніонів та нітрогеновмісних органічних сполук на взаємодію КПАА з органічними барвниками та хелатними комплексними аніонами та його використання в аналізі» з'ясований вплив деяких неорганічних аніонів та нітрогеновмісних органічних сполук на утворення ІА ОБ та хелатних комплексних аніонів з КПАА. Оцінена стійкість ІА органічних барвників з КПАА по відношенню до дії хлорид-йонів. При концентрації натрій хлориду, яка є типовою для питних вод, ІА флуоресцеїнових барвників з КПАА руйнуються лише на 10 %. Найменш стійким є ІА з ФЧ, який руйнується майже повністю, а ступінь руйнування інших барвників знаходиться в інтервалі від 20 до 80%. Одними з найкращих аналітичних форм для визначення КПАА є ІА з флуоресцеїновими барвниками. Для вод з малим вмістом солей можна використовувати ІА з БФС або БКП.

У розділі 6 «Застосування аналітичних систем на основі йонних асоціатів КПАА-ОБ та Ме-ОР-КПАА в аналізі» наведені розроблені методики визначення КПАА у природних водах, густини заряду КПАА у вигляді ІА КПАА-ОБ та Ме-КПАА-ОР, скандію у вигляді ІА Sc-КПАА-ЕХЦ у сплаві 01570, ІА КПАА-ОБ використані для визначення сульфат-йонів у питних водах, нітрогеновмісних органічних речовин у лікарських препаратах. Розроблені спектрофотометричні методики визначення КПАА у вигляді ІА КПАА-БФС в інтервалі концентрацій полімеру 0,12 - 1,8 мг/л методами градуального графіку та фотометричного титрування. Методики апробовані на штучних сумішах та артезіанській воді.

У висновках вміщено основні наукові і практичні результати отримані при виконанні дисертаційного дослідження.

В додатках наведено: перелік праць здобувача в яких предствлені основні результати дисертаційної роботи, приклад розрахунку константи зв'язування іонного асоціату катионного поліакриламід у бромфеноловим синім та акт впровадження методики кількісного визначення катионних поліакриламідів у природних водах на ТДВ «ПХЗ «Коагулянт».

Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизни наукових положень та висновків. Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення та висновки ґрунтуються на великому обсязі експериментального матеріалу.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів і висновків підтверджується використанням сучасних методів дослідження та аналізу, ретельною обробкою отриманих результатів, основні положення роботи і висновки є обґрунтованими та взаємоузгодженими.

Про достовірність наукових результатів свідчать публікації результатів проведених досліджень у наукових журналах, що реферуються міжнародними науково-метричними базами Scopus та Web of Science.

Також про достовірність результатів дисертаційної роботи свідчить її широка апробація на багатьох профільних наукових конференціях (опубліковано 17 тез доповідей).

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ ПОВНІСТЮ ВІДПОВІДАЄ ЇЇ ЗМІСТУ, ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ НАВЕДЕНІ В НЬОМУ ПОВНІСТЮ. МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІЇ ПОВНІСТЮ ВІДОБРАЖЕНІ У ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ РОБОТАХ. ДАНА ДИСЕРТАЦІЙНА РОБОТА Є ПОВНІСТЮ ЗАКІНЧЕНИМ НАУКОВИМ ДОСЛІДЖЕННЯМ.

Однак, як і кожна дисертаційна робота, робота Чернявської А.Ю. не є вільною від недоліків.

Вважаю за необхідне зробити наступні зауваження:

1. Вважаю, що факт вибіркового руйнування іонних асоціатів поліелектролітів з органічними барвниками, який використаний для визначення аніонів неорганічних кислот, слід віднести до наукової новизни роботи.
2. Чому умовний молярний коефіцієнт майже не залежить від того, який барвник чи хелатний іон є реагентом. Можливо Ви дослідили ще недостатньо велику кількість протиіонів, щоб це стверджувати?
3. Чому у Вашій роботі градувальні залежності тільки лінійні, адже раніше у великій кількості робіт говорилося, що вони є нелінійними?
4. Чому використовували барвник тільки сульфоталеїнового та флуоресцеїнового ряду. Чи дійсно інші барвники є гіршими?
5. У таблиці 2.2 не для всіх барвників зазначені молярні коефіцієнти форм, зокрема для хлорфенолового червоного, бромтимолового синього і хромазуrola S.
6. Чому поліелектроліти не взаємодіють з однозарядною формою барвників?

7. Якщо причиною змін у спектрах є агрегація, то як Ви пояснюєте те, що в лужній області при взаємодії з двозарядною формою відповідних змін у спектрах немає?
8. Як вибирали оптимальні умови для визначення флокулянтів з використанням аніонних хелатних комплексів? Які параметри методик оптимізували?
9. Переплутані рис. 4.6а і 4.6б. Те ж саме на рис. 4.7а і 4.7б. Рис. 3.45. Стор. 80. Не вказано, до чого відносяться позначення 1, 2, 3 на кривих. В дисертаційній роботі не завжди вказано, при якій товщині поглинаючого шару вказані дані у таблиці чи на рисунку.
10. У висновку щодо залежності $\Delta n_{1/2}$ від pK_2 стверджується, що їй підкоряються сульфоталеїнові барвники, а насправді на рис. 3.46, стор. 80 є й інші барвники. Також треба зазначити, що подібні залежності є і в літературі, наприклад, у роботах завідувача кафедри фізичної хімії ХНУ імені В.Н. Каразіна Миколи Отаровича Мchedлова-Петросяна.

В той же час слід відзначити, що зроблені зауваження не позначаються на загальній цінності приведенного у дисертації наукового матеріалу та достовірності отриманих результатів і основних висновків.

Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Чернявськлі А.Ю. «Взаємодія катіонних флокулянтів поліакриламідного типу з аніонними барвниками і хелатними комплексами та використання її в аналізі», є завершеною науковою працею, яка повністю відповідає усім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій.

Враховуючи актуальність теми, новизну, наукове та практичне значення отриманих результатів, рівень та кількість публікацій, паспорт спеціальності, представлена до захисту робота відповідає вимогам ДАК МОН України до кандидатських дисертацій, а також п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а її автор Чернявська Анна Юріївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02–аналітична хімія.

Офіційний опонент: професор кафедри освітніх технологій та охорони праці Української інженерно-педагогічної академії, доктор хімічних наук,
професор



О.М. БАКЛАНОВ

Підпис доктора хімічних наук, професора Бакланов О.М. засвідчую:

