

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Чернявської Анни Юрївни**
«Взаємодія катіонних флокулянтів поліакриламідного типу з аніонними барвниками і хелатними комплексами та використання її в аналізі»,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія

Актуальність теми дисертації. Дисертаційну роботу А.Ю. Чернявської присвячено вивченню взаємодії катіонних флокулянтів поліакриламідного типу (КПАА) з аніонними органічними барвниками і хелатними комплексними сполуками, які утворюють з КПАА іонні асоціати (ІА), та розробленню на цій основі нових простих спектрофотометричних методик визначення флокулянтів, а також іонів металів, неорганічних аніонів, нітрогеновмісних лікарських сполук тощо. КПАА широко використовують для очищення природних і промислових вод, однак в Україні досі нема регламентованих методик контролю вмісту КПАА. Для спектрофотометричних методик визначення катіонних поліелектролітів (ПЕ), до яких належать КПАА, на основі утворення ІА характерна низка переваг, зокрема, визначення флокулянтів на рівні ГДК у водах різних типів, простота виконання, експресність, можливість автоматизації. Однак, реагенти для визначення флокулянтів обирають, здебільшого, хаотично, а найменше вирішеною проблемою є вплив сторонніх сильних електролітів. З огляду на це дисертаційна робота А.Ю. Чернявської, яка спрямована на пошук нових уніфікованих підходів до визначення катіонних флокулянтів, є **актуальною**.

Актуальність дисертаційної роботи А.Ю. Чернявської підтверджено також тим, що вона є продовженням напряму наукових досліджень кафедри аналітичної хімії Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара і **виконувалася в межах держбюджетних тем № 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 іонних асоціатів і комплексних сполук для аналізу гідрооб’єктів гірничодобувних підприємств, лікарських препаратів, продуктів харчування” (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U001204).

Дисертаційна робота А. Ю. Чернявської складається з розширених анотацій українською й англійською мовами, змісту, переліку скорочень та умовних позначень, вступу, шести розділів, висновків та трьох додатків. Роботу викладено на 204 сторінках, з яких основний текст становить 155 сторінок, містить 103 рисунки та 32 таблиці. Огляд літератури займає 22 сторінки. Список використаних джерел налічує 200 посилань, його викладено на 22 сторінках. Три додатки займають 9 сторінок.

У **вступі** розкрито актуальність вибраної тематики наукових досліджень, показано їх зв’язок з науковими планами та темами, сформульовано мету дослідження та перелік завдань, які необхідно було розв’язати для досягнення цієї мети, представлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, показано особистий внесок здобувача та наведено апробацію результатів дисертаційної роботи.

У **Розділі 1 (огляд літератури)** процитовано монографії, підручники, нормативні документи, оригінальні статті в періодичних наукових виданнях, усього 200 цитувань. Наведено інформацію про використання поліакриламідних флокулянтів. Головну увагу зосереджено на методах визначення катіонних флокулянтів, зокрема, детально розглянуто

особливості взаємодії катіонних та псевдокатіонних ПЕ з аніонними барвниками та хелатними комплексними сполуками.

У **другому розділі** охарактеризовано вихідні реагенти, методики приготування вихідних і робочих розчинів, наведено відомості щодо використовуваного обладнання. Детально описано методику розрахунку концентрації полімеру в осново-моль/л, констант зв'язування барвників з КПАА та аніонів сильних кислот з КПАА.

Третій розділ найбільший за обсягом, займає 41 сторінку. Його присвячено результатам дослідження взаємодії КПАА з дев'ятьма сульфоталеїновими і флуоресцеїновими барвниками. Наведено експериментально одержані спектри світлопоглинання водних розчинів барвників за наявності флокулянтів з різною густиною заряду за різних рН у видимому діапазоні світла, а також залежності оптичної густини розчинів ІА від різних чинників. Результати дослідження спектрофотометричних і протолітичних характеристик барвників та ІА з КПАА узагальнено у таблиці 3.3 с. 81. (табл. 2, с. 8 автореферату). На підставі цих досліджень запропоновано модель рівноваг, обчислено константи зв'язування КПАА з окремими барвниками.

Результати дослідження впливу КПАА на утворення комплексних хелатних сполук у системах органічний реагент – іон металу, подано у **четвертому розділі**: розглянуто комплексоутворення Мо(VI) з бромпірогалоловим червоним, Cu(II) з нітрофенілфлуороном і Sc(III) з хромазуролом S та еріохромціаніном за наявності КПАА з різною густиною заряду. Встановлено, що для комплексів Cu(II) з нітрофенілфлуороном та Мо(VI) з бромпірогалоловим червоним за наявності КПАА з різною густиною заряду, градувальний графік, побудований як залежність світлопоглинання від концентрації полімеру у мг/л, має однаковий нахил незалежно від густини заряду полімеру. Це дає змогу застосовувати лише один градувальний графік, побудований для стандартного зразка з середньою густиною заряду 55 %, для визначення вмісту будь-якого полімеру, що без сумніву є суттєвою перевагою запропонованого підходу.

У **п'ятому розділі** показано, як впливають типові для природних вод неорганічні аніони на утворення ІА барвників та хелатних комплексних аніонів з КПАА. Неорганічні аніони суттєво впливають на утворення ІА ОБ-КПАА. Флуоресцеїнові барвники є більш стійкими до дії неорганічних аніонів у порівнянні з сульфоталеїновими. Для слабомінералізованих вод їх вплив можна компенсувати методом добавок. Показано, що ПЕ здатні позитивно впливати на утворення ІА барвників з нітрогеновмісними органічними сполуками.

Розділі 6 присвячено розробленим методикам визначення КПАА у природних водах; густини заряду КПАА; Sc(III); сульфат-іонів у питних водах, лоратадину, мебеверину, левофлоксацину у лікарських засобах. Наведено також результати апробації розроблених методик на модельних розчинах і реальних зразках. Розроблені методики є достатньо надійними, селективними, експресними і прості у виконанні. Результати аналізів статистично опрацьовані.

Кожен розділ дисертаційної роботи завершується **висновками**.

У **Загальних висновках**, які вміщено після шостого розділу, подано головні узагальнені результати, отримані здобувачем під час виконання роботи. Висновки достатньо обґрунтовані і відображають зміст роботи.

Наукова новизна одержаних результатів. У ході виконання дисертаційної роботи здобувачем **вперше** одержано низку важливих та цікавих наукових результатів:

- показано, що аніонні барвники утворюють з КПАА іонні-асоціати, причому сила взаємодії барвників з ПЕ збільшується із збільшенням густини заряду ПЕ. Висловлено припущення, що поява додаткових гіпсохромо (у разі флуоресцеїнових барвників) і батохромо зміщених смуг поглинання пов'язане з π - π електронною дисперсійною взаємодією, наслідком якої є агрегація іонів барвника;
- з'ясовано, що ІА з флуоресцеїновими барвниками стійкіші до руйнування неорганічними аніонами, порівняно з сульфоталеїновими барвниками;
- встановлено, що ІА ПЕ з хелатними комплексними аніонами є стійкішими, ніж ІА з барвниками, і не руйнуються неорганічними аніонами;
- показано, що зсув pK_2 сульфоталеїнових барвників у кислу ділянку під час модифікації ПЕ дає змогу значно розширити вибір барвників для визначення нітрогеновмісних органічних сполук.

Не викликає сумніву **практичне значення** роботи А. Ю. Чернявської, насамперед створення нових простих, експресних спектрофотометричних методик визначення КПАА з використанням як аналітичних форм іонних асоціатів з сульфоталеїновими барвниками та аніонними хелатними комплексами. Практичне значення одержаних результатів підтверджено патентом України на корисну модель. Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено на підприємстві “Пологівський хімічний завод “Коагулянт”.

Детальне ознайомлення з дисертаційною роботою дає підстави стверджувати, що чітке формулювання здобувачем мети роботи, використання різноманітних методів дослідження, а також всебічний аналіз літературних джерел та отриманих експериментальних і теоретичних результатів дали змогу Чернявській А. Ю. успішно розв'язати поставлені завдання та сформулювати **обґрунтовані висновки**, що свідчить про **завершеність** дисертаційної роботи, а також про **достовірність отриманих результатів**.

Водночас до матеріалу, викладеного в дисертаційній роботі, виникли такі зауваження та побажання:

1. В огляді літератури подано критичний аналіз особливостей взаємодії поліелектролітів з барвниками, використання іонних асоціатів ПЕ з хелатами тощо. Однак вважаю, що в літературному огляді порівнювати літературні дані з власними результатами (с. 23, с. 32) дещо передчасно. Загалом у роботі є декілька таких передчасних щодо викладу матеріалу висновків. Так, у висновку 7 до третього розділу (с. 85) описано характеристики методик, які подано аж у шостому розділі. У першому реченні четвертого розділу автор одразу порівнює чутливість спектрофотометричних методик, про які йтиметься далі у цьому розділі й у наступному. Так само у розділі 4 на с. 107 і на с. 110 у висновках до цього розділу передчасно зазначено, що певні ІА не руйнуються навіть у сильно солоних розчинах. Цим дослідженням присвячено наступний п'ятий розділ.
2. У підрозділі 2.1 (с. 34) описано використані у роботі водорозчинні полімери марки FO. Не зрозуміло, чому цей підрозділ названо “Об'єкти аналізу”? Бажано було б уточнити, яка стабільність вихідних водних розчинів полімерів, як їх зберігали (с. 35)?
3. Виникають запитання щодо окремих експериментальних деталей.
 - На рис. 3.24 і 3.25 (с. 63-64) згідно з підписами до цих рисунків зображено однотипні залежності оптичної густини від концентрації органічного барвника еритрозину (EP) за однакових умов (pH , l , λ), які відрізняються концентраціями FO і, відповідно, EP.

Однак не зрозуміло, чому вигляд цих залежностей суттєво відрізняється, причому для розчинів із значно більшими концентраціями FO і EP (рис. 3.24) простежується значно менша оптична густина.

- Чи має значення порядок змішування реагентів, особливо для потрійних систем? Наприклад, як вплине на оптичну густина і на кінцевий результат порядок ХАЗ – КПАА – Sc(III) чи ХАЗ – Sc(III) – КПАА (с. 100 і рис. 4.14)?
 - На с. 113 у підписі рис. 5.1 вказано, що використано 0,01 М ацетатний буферний розчин з рН 3,6. За яким компонентом вказано концентрацію буфера? Чи не змінилося рН, коли до цього розчину було додано 100 мг Na₂CO₃? Якраз для цієї солі простежуються найбільші зміни на залежності оптичної густини від концентрації неорганічної солі (крива 5 на рис. 5.1).
 - На с. 142 сказано, що 0,05 М ацетатного буфера з рН 3,6 використовують 1 мл (у колбу на 25 мл). Відомо, що для такого буфера буферна ємність достатньо мала. Чи контролювали рН після змішування всіх реагентів, доведення до мітки і, особливо, під час чи після титрування?
 - Загалом у роботі значення рН наведено у доволі вільній формі: є записи рН 4,65 (с. 55, с. 75; рН 3,65 (с. 63); рН 4,25 (с. 69, с. 137, с. 140), але поряд з ними є рН 3,6 і навіть рН 5 (с. 94, рис. 4,8). Водночас на с. 137 і с. 140 сказано, що рН 4,25 встановлювали НСІ.
4. У розділі 6 описано низку розроблених методик. Деякі з них перевіряли методом “введено-знайдено”, правильність методик визначення Sc і сульфат-аніонів перевіряли за стандартними методиками. Однак ніде не вказано, на підставі яких статистичних критеріїв порівняння результатів робили висновок про правильність нових методик, наприклад, *t*-критерій Стьюдента чи інші.
5. Оформлення роботи є якісним, проте:
- видається, що нумерація рівнянь на с. 42-43 порушилася (під час виведення скеровується не до тих рівнянь);
 - у тексті на с. 92-93 сказано, що залежності оптичної густини від концентрації полімеру, вираженої в осн-моль/л мають однаковий нахил незалежно від густини заряду полімеру. Однак на рис. 4.6 і 4.7 однаковий нахил мають залежності, на яких концентрацію подано в мг/л. В авторефераті цю помилку виправлено (рис. 10);
 - у тексті роботи наявні деякі невдалі й некоректні вирази, наприклад, “групи карбоцепних полімерів” (с.12); “мостіковий механізм” і “мостічний зв’язок” (с. 14, с. 81); “Флокулянти ... застосовують при очищенні вод від процесів рафінування нафти” (с. 15); “сильний вплив *присутніх у аналіті солей*” (с. 20); “методики визначення лікарських засобів” (с. 28); “при мольній долі барвника” (с. 54); “за тушінням люмінесценції” (с. 60); “в значно менших *границях*” (с. 108) та ін.

Висловлені зауваження та побажання не зменшують загального позитивного враження від роботи, а також не ставлять під сумнів результати та основні висновки дисертаційної роботи, яка є **цілісним та завершеним науковим дослідженням** у межах поставлених завдань, і за доступними даними інтернет ресурсів не містить плагіату.

Дисертаційна робота **відповідає Паспорту спеціальності 02.00.02** – аналітична хімія за такими пунктами:

- Загальні питання аналітичної хімії – аналітична хімія елементів і сполук.
- Методи аналітичної хімії – розроблення нових і удосконалення наявних методик аналізу.

- Об'єкти аналізу і аналітичний контроль виробництва – аналіз органічних речовин, харчових продуктів.

Автореферат адекватно відображає зміст дисертаційної роботи, містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації. Загальна характеристика роботи, її основні положення та висновки в дисертації й авторефераті **тотожні**.

Кількість та якість опублікованих за результатами дисертаційної роботи наукових праць Чернявської А. Ю., **відповідає вимогам** до опублікування результатів дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук.

Висновок. За своєю актуальністю, обсягом виконаної роботи, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота **Чернявської Анни Юріївни** «Взаємодія катіонних флокулянтів поліакриламідного типу з аніонними барвниками і хелатними комплексами та використання її в аналізі» **відповідає вимогам** пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України за № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України за № 656 від 19 серпня 2015 р. та за № 1159 від 30 грудня 2016 р., щодо кандидатських дисертацій, а її автор **Чернявська Анна Юріївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук** за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія.

17 лютого 2021 року

Офіційний опонент

Завідувачка кафедри аналітичної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка, к.х.н., доцент

Л.О. Дубенська

Підпис доц. Дубенської Л.О. підтверджую:

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, к.філ.н., доцент



О.С. Грабовецька