

ВІДГУК*

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сірик Олени Олександрівни
**«Супрамолекулярні сорбенти на основі силікагелю та кристалічної
целюлози з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином»,**
яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Вступ.

Модифіковані матеріали з хімічно прищепленими групами є ефективними та зручними сорбентами для концентрування та відділення різних речовин від матричних компонентів. Між тим, ці матеріали мають недоліки, як то: складність синтезу, висока вартість модифікаторів, а також використання органічних розчинників. Саме тому на часі є пошук альтернативних способів закріплення реагентів на поверхні, які є доступними, дешевими та екологічно безпечними. Найпростіший варіант – це сорбційне закріплення реагентів, у тому числі через утворення проміжного шару полімеру. Проте, вивченню подібних матеріалів досі приділяється недостатньо уваги.

Виходячи з цього, вважаю, що представлена робота, в якій розглядаються закономірності створення супрамолекулярних структур на поверхні силікагелю (СГ) та кристалічної целюлози (КЦ), послідовно модифікованих полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом (ПГМГХ) та органічними аніонними реагентами, є актуальною та важливою для колоїдної хімії.

Додатково слід відзначити, що представлена до захисту робота знаходиться у руслі актуальної основної відомчої тематики Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка, зокрема лабораторії аналітичних досліджень та хімічного аналізу (відділ колоїдної технології природних

* ВІДГУК на дисертацію О.О. Сірик я підготував згідно із двома діючими на тепер документами: «Положення про спеціалізовані вчені ради» і «Пам'ятка офіційному опонентові», а також на основі вивчення власне представленої роботи, автореферату і наукових праць Здобувача.

систем), і працює для забезпечення потреб ветеринарії, харчових технологій та охорони навколишнього середовища.

Короткий аналіз змісту роботи.

Дисертація складається з Анотації, Вступу, Огляду літератури (Розділ 1), опису методів синтезу сорбентів, а також методик дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей (Розділ 2), основного змісту роботи (Розділи 3 – 5), Висновків, Списку використаних джерел. Рукопис має 155 сторінок друкованого тексту, містить 30 таблиць та 65 рисунків, включає 120 посилань. Документ виглядає самоузгодженим.

Анотація та Вступ за змістом та обсягом відповідають існуючим вимогам до кандидатських дисертацій. У Вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета й завдання роботи, викладені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок Здобувача та публікації за обраною темою.

У першому розділі **«Способи нековалентного закріплення реагентів на поверхні кремнеземів та їх використання»** приділено достатню увагу огляду методів одержання функціональних матеріалів на основі кремнеземів, нековалентно модифікованих різними органічними реагентами, та їхньому використанню для концентрування металів та органічних речовин.

Другий розділ **«Матеріали та методи дослідження»** містить важливі деталі постановки експериментів, а також характеристику об'єктів дослідження. Описано докладні методики синтезу сорбентів і методи, за якими досліджувалися їхні сорбційні властивості щодо барвників та іонів металів.

Третій розділ **«Адсорбція полігексаметиленгуанідину на кремнеземах і кристалічній целюлозі»** присвячено вивченню сорбційної поведінки ПГМГХ залежно від його олігомерного складу та властивостей

матриць. Показано, що кремнеземи (КЗ) та КЦ є ефективними сорбентами для вилучення ПГМГХ та утримуються на поверхні переважно за рахунок водневого зв'язку. Дослідження сорбції ПГМГХ на різних кремнеземах свідчать, що сорбційна ємність зростає зі зменшенням питомої поверхні та збільшенням діаметру пор. За допомогою капілярного електрофорезу встановлено, що сорбція олігомерів ПГМГХ з високою молекулярною масою на КЗ є необоротною. На основі отриманих результатів розроблені сорбційно-кольориметричні, фотометричні та тест-методики визначення малих кількостей ПГМГХ на поверхні силікагелю та КЦ.

У четвертому розділі «**Адсорбція синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом**» представлені закономірності сорбції синтетичних харчових барвників (СХБ) на поверхні силікагеля, імпрегнованого ПГМГХ ([SiO₂-ПГМГХ]). Показано, що всі СХБ вилучаються з розчинів із максимальним ступенем сорбції у слабкокислій області, а досягнення рівноваги є швидким процесом. Експериментальні дані достеменно оброблено за допомогою моделей хімічної кінетики й адсорбційних моделей Ленгмюра та Фрейндліха. На основі отриманих результатів розроблені методики визначення кількості СХБ на поверхні [SiO₂-ПГМГХ], які були апробовані на безалкогольних напоях.

У п'ятому розділі «**Синтез та властивості супрамолекулярних комплексоутворюючих сорбентів на основі силікагелю, модифікованого ПГМГХ**» наведені результати вивчення закономірностей створення супрамолекулярних сорбентів складу [SiO₂-ПГМГХ-Органічний реагент] для вилучення токсичних металів із водних розчинів. Досліджено умови сорбції-десорбції пірокатехінового фіолетового, етилендіамінтетраацетату натрію, ксиленолового оранжевого, унітіолу та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфоїкислоти на [SiO₂-ПГМГХ] для створення супрамолекулярних сорбентів. Вивчена адсорбція токсичних металів на таких матеріалах. Запропоновано використання розроблених сорбентів для

концентрування та визначення іонів металів у модельних і реальних водних розчинах.

Достовірність отриманих результатів.

Обґрунтованість і достовірність результатів досліджень, одержаних автором роботи, цілком забезпечена застосуванням комплексу сучасних фізико-хімічних методів. При дослідженні закономірностей формування супрамолекулярних структур на кремнеземах і кристалічній целюлозі, модифікованих полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом та органічними аніонними реагентами, одержані значущі результати.

Наукова новизна роботи, як це вбачається опонентові:

- вперше застосовано використання колоїдно-хімічних закономірностей для систематичного вивчення сорбції ПГМГХ на силікагелі та целюлозі, а також умов його десорбції з водних розчинів;
- вперше запропоновано проводити обробку адсорбатів ПГМГХ на силікагелі розчинами натрій хлориду для отримання сорбенту зі сталим складом;
- встановлено умови сорбційного вилучення синтетичних харчових барвників з використанням комплексів $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$;
- досліджено умови сорбції та десорбції пірокатехінового фіолетового, етилендіамінтетраацетату натрію, ксиленолового оранжевого, унітіолу та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфокислоти на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ для створення нових аналітичних форм цих сполук у вигляді поверхневих супрамолекулярних сорбентів;
- на основі проведених досліджень розроблені нові методики визначення низьких концентрацій ПГМГХ, синтетичних харчових барвників і ряду металів із використанням отриманих матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів:

- визначені оптимальні умови створення супрамолекулярного сорбенту [SiO₂-ПГМГХ] та послідуєчої сорбції органічних аніонних реагентів дозволяють значно спростити фіксацію їх на поверхні зі створенням нових аналітичних форм реагентів для діючого практичного використання;

- розроблені методики визначення низьких концентрацій ПГМГХ, які за своєю чутливістю значно перевищують відомі та дозволяють проводити його визначення у питній воді при концентраціях значно нижчих ГДК;

- доведена доцільність використання [SiO₂-ПГМГХ] для кількісного вилучення СХБ з розчинів ;

- запропоновано нові методики вилучення та визначення СХБ, а також іонів металів у водних розчинах.

Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, є достатнім і базується на детальному аналізі літератури за проблемою, що вирішувалася при виконанні роботи. В дисертації коректно визначені її завдання та виконано значний обсяг експериментальних досліджень, проведено аналіз результатів та коректно сформульовані загальні висновки.

До дисертаційної роботи необхідно зробити зауваження, а також поставити деякі запитання:

1. У роботі не виглядає досить умотивованим вибір комплексоутворюючих реагентів для створення супрамолекулярних сорбентів, а також і металів.

2. Мало уваги приділено порівняльній оцінці характеристик синтезованих матеріалів з існуючими аналогами.

3. Абзац «Утворення забарвлених асоціатів...» (с. 77) повинен бути у Розділі 2.

4. У дисертації є друкарські помилки, часті повтори слів, на які вказано автору.

5. Не завжди вірно використовуються терміни «вміст», «концентрація», «кількість» (с. 46 та ін.).

6. Не враховано граматичні особливості вживання дієслів «приводить» та «призводить» (по всьому тексту).

7. Наявні зовсім тривіальні висловлення, скажімо, про «невалетні взаємодії» (с. 34-35).

8. На с. 36 майже поряд сусідять слова «протоновані» та «протонізовані». Що з них є правильним?

9. Чи можна вважати точним вираз «...вимірювали спектри дифузного відбиття»? (с. 40)

10. Що означають вирази (?):

- «... рихлий адсорбційний шар» (с. 30)
- «... певний рівень надкомпенсації заряду поверхні» (с. 31)
- «... присутність значних концентрацій електроліту» (с. 31)
- «... оптимальне середовище» (с. 53)
- «... енергетична рівність адсорбційних центрів» (с. 57)
- «... упускається стадія десорбції барвників» (с. 99)
- «... моделювання рівноважних процесів сорбції» (с. 119)

Між тим, зауваження не знижують загальної позитивної оцінки дисертації та її високої якості в цілому.

Робота й автореферат **оформлені належним чином і відповідають вимогам державних стандартів і МОН України**. Аналіз змісту дисертації, автореферату та публікацій за темою свідчить про високий науковий рівень підготовки автора. Основні наукові положення та висновки відображені в 17 публікаціях, з яких 7 статей, 1 патент на корисну модель та 9 тез доповідей. Опубліковані наукові праці повністю передають основний зміст виконаних досліджень й одержаних результатів, оформлені згідно вимогам ДАК МОН України. Зміст автореферату і дисертації є тотожними.

Заключна оцінка дисертаційної роботи.

У цілому, представлена робота являє собою закінчене наукове дослідження, яке дає вагомий внесок у колоїдну хімію та відкриває перспективи подальших досліджень.

На основі зазначеного вважаю, що робота повністю відповідає вимогам п.п 9.11 до кандидатських дисертацій, передбаченим «Порядком присудження наукових ступенів», затвердженим постановою КМ України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор – О.О. Сірик заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

I, насамкінець. Виконана робота цілком відповідає вказаній спеціальності. Між тим, вона має також дуже вагоме значення для аналітичної практики.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

Провідний науковий співробітник відділу

фізико-хімії вуглецевих наноматеріалів,

доктор хімічних наук, професор



Ю.О. Тарасенко

4.12.2019.

Власноручний підпис Ю.О. Тарасенка засвідчую

Вчений секретар ІХП НАН України,

кандидат хімічних наук



А.М. Дацюк

