

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сірик Олени Олександрівни «Супрамолекулярні сорбенти на основі силікагелю та кристалічної целюлози з іммобілізованим полігексаметиленгуанідом», представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11. – колоїдна хімія.

Необхідність створення нових сорбентів обумовлено зростаючими потребами при створенні нових та покращенні відомих технологічних процесів, вирішенні проблем харчової промисловості, медицини, екології, розширенні меж вилучення та визначення органічних і неорганічних сполук в різних об'єктах та ін. Науковий та практичний інтерес до супрамолекулярних сорбентів обумовлений, в значній мірі, тим, що їх складові зв'язані між собою за рахунок фізичної (не ковалентної) взаємодії. Це дозволяє проводити дослідження сорбентів як на поверхні, так і в розчині після їх елюювання відповідними розчинами. Створення супрамолекулярних сорбентів, в ряді випадків, може ґрунтуватись на відомих фізичних та хімічних характеристиках молекулярних фрагментів з розширенням їх практичного чи наукового застосування. Це може приводити до спрощення і значного зниження вартості цілеспрямованого синтезу сорбентів із заданими хімічними властивостями. Саме цим аспектам приділяється основна увага в дисертації Сірик О.О., в якій розглядаються колоїдно-хімічні закономірності сорбції полігексаметиленгуанідин гідрохлориду (ПГМГХ) на матрицях різної хімічної природи та подальше утворення поверхневих супрамолекулярних структур із заданими властивості.

Тому **актуальність** обраної теми наукових досліджень «Супрамолекулярні сорбенти на основі силікагелю та кристалічної целюлози з іммобілізованим полігексаметиленгуанідом» та її наукове значення не викликає сумнівів.

Представлена наукова робота має і **практичне значення**. Проведені автором дослідження дозволили оптимізувати методики сорбції ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі, що дозволяє отримати сорбенти зі сталим хімічним складом та використати в якості проміжного шару для створення нових аналітичних форм реагентів, що призначені для аналізу чи розділення органічних та неорганічних сполук. Дисертанткою розроблено методику сорбційно-фотометричного визначення самого ПГМГХ на рівні $0,025 \text{ мкг/см}^3$, що в 4 рази вище по чутливості існуючих фотометричних методів аналізу. Це дуже важливо, враховуючи широке застосування ПГМГХ для очистки та знезараження води, медичних інструментів та ін. На основі встановлених особливостей сорбції синтетичних харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ дисертанткою розроблено методики їх визначення у фазі сорбенту і одержано патент України на корисну модель.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України в рамках держбюджетних наукових програм. Дисертаційна робота виконувалась в лабораторії аналітичних досліджень та хімічного аналізу (відділу колоїдної технології природних систем), а з 2016 року – відділу функціональних гідрогелів.

Дисертацію Сірик О.О. оформлено у відповідності з діючими вимогами ДАК України, складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел з 120 найменувань. Роботу викладено на 155 сторінках друкованого тексту, включаючи 30 таблиць та 65 рисунків.

Основний зміст дисертації по розділах.

У **Вступі**, згідно з вимогами до оформлення кандидатських дисертацій, обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, стан проблеми, сформульовано мету і основні завдання досліджень, встановлено об'єкт і предмет дослідження, показано особистий внесок здобувача, визначено наукову новизну і практичну значимість роботи.

У першому розділі **«Способи нековалентного закріплення реагентів на поверхні кремнеземів та їх використання»** проведено огляд способів одержання сорбентів на основі кремнеземів, із нековалентно іммобілізованими органічними реагентами, для концентрування і визначення металів та органічних речовин. Зазначено, що сорбційні властивості матеріалів із нековалентно закріпленими поліелектролітами залишаються ще мало вивченими.

Другий розділ **«Матеріали і методи дослідження»** містить методики синтезу сорбентів та методи, за якими досліджувалися їх сорбційні властивості відносно ПГМГХ, іонів металів та барвників.

Третій розділ **«Адсорбція полігексаметиленгуанідину на кремнеземах та кристалічній целюлозі»** присвячено порівнянню сорбційної поведінки ПГМГХ на кремнеземах та кристалічній целюлозі. Показано, що обидва сорбенти проявляють високу ефективність для вилучення ПГМГХ. Встановлено, що сорбційна ємність кремнеземів зростає зі зменшенням питомої поверхні та збільшенням діаметру пор. Методом капілярного електрофорезу показано, що з поверхні кремнезему десорбуються тільки олігомери з низькою молекулярною масою. Запропоновано спосіб одержання сорбенту зі сталим складом. Розроблено методики визначення ПГМГХ (в концентраціях нижче ГДК) з використанням кристалічної целюлози.

Четвертий розділ дисертації **«Адсорбція синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом»** присвячено встановленню закономірностей сорбції синтетичних харчових барвників на поверхні силікагелю, модифікованого ПГМГХ. Час встановлення сорбційної рівноваги для більшості досліджених барвників не перевищує 15 хв., а максимальний ступінь вилучення досягається при сорбції у слабкокислому середовищі. Отримані експериментальні дані оброблено за допомогою кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядків та адсорбційних моделей

Ленгмюра і Фрейндліха. Також варто звернути увагу на факт, що сам сорбент не має забарвлення, що дозволило розробити методики визначення барвників у фазі сорбенту. У цьому розділі було представлено колориметричні та тест-методики визначення азорубіну, жовтого «сонячний захід» та діамантового синього в безалкогольних напоях з використанням $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$.

У п'ятому розділі «Синтез та властивості супрамолекулярних комплексоутворюючих сорбентів на основі силікагелю модифікованого ПГМГХ» йдеться про дослідження оптимальних умов одержання супрамолекулярних сорбентів для вилучення токсичних металів з водних розчинів. Синтез таких сорбентів проводили шляхом адсорбції органічних реагентів з карбоксильними та сульфогрупами на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Вивчено закономірності сорбції – десорбції обраних реагентів. Вивчено адсорбцію токсичних металів на отриманих сорбційних матеріалах та запропоновано використання для концентрування та наступного визначення іонів металів у водних розчинах.

Найбільш вагомими науковими результатами, одержаними автором дисертації:

- Встановлено основні колоїдно-хімічні закономірності сорбції та десорбції ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі і показано, що його кількісне вилучення з водних розчинів відбувається на поверхні силікагелю при рН 2 – 8 і на поверхні кристалічної целюлози при рН 6 – 9, що обумовлено різною кислотністю поверхневих гідроксильних груп цих сорбентів. Показано, що десорбція ПГМГХ 1М розчином NaCl з поверхні кристалічної целюлози проходить кількісно, а з поверхні силікагелю лише на 15 % переважно за рахунок олігомерів ПГМГХ з малою молекулярною масою. Це дозволяє одержувати сорбенти $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ зі сталим складом і використовувати їх як матриці для створення супрамолекулярних структур в процесі сорбції органічних та неорганічних сполук.
- Уперше запропоновано використання кристалічної целюлози для кількісного вилучення ПГМГХ та його наступного елюювання хлоридною

кислотою і фотометричного визначення з використанням еозину. Розроблений сорбційно-фотометричний метод визначення ПГМГХ є найбільш чутливим з відомих на сьогодні – межа визначення ПГМГХ сорбційно-фотометричним методом становить $0,025 \text{ мг/дм}^3$, що в 4 рази нижче гранично допустимої концентрації ПГМГХ в питній воді.

- Показано, що $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ є ефективним сорбентом для концентрування синтетичних аніонних барвників з водних розчинів. Експериментальні дані свідчать, що сорбційні процеси при цьому найкраще підпорядковуються кінетичній моделі псевдодругого порядку та адсорбційній моделі Ленгмюра. Вказані закономірності сорбції використано для розробки простих у виконанні і екологічно безпечних методик визначення ряду синтетичних барвників (азорубін, тартразин, жовтий «сонячний захід», діамантовий синій, індигокармін та шоколадний коричневий) в питній воді та напоях.
- Дослідження умов сорбції всіх складових супрамолекулярних структур « SiO_2 /Кристалічна целюлоза-ПГМГХ-Органічний реагент (Ліганд)-Метал» дозволило створити ряд нових аналітичних форм реагентів, таких як пірокатехіновий фіолетовий, ЕДТА, унітіол та інші, і розробити прості, широкодоступні і екологічно безпечні сорбційно-фотометричні (люмінесцентні), колориметричні і тестові методики розділення та визначення органічних сполук та токсичних металів.

Сказане вище свідчить про вагоме **наукове та практичне значення** одержаних результатів і перспективність їх подальшого впровадження.

Наукову новизну і достовірність одержаних наукових результатів підтверджено застосуванням сучасних колоїдно-хімічних і фізико-хімічних методів досліджень та публікаціями у наукових виданнях. За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових праць, у тому числі 7 статей у спеціалізованих фахових журналах, 1 патенті України на корисну модель та 9 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях.

Опубліковані наукові праці та автореферат повністю відображають зміст дисертації, яка може бути корисною для фахівців в галузі колоїдної хімії, хімії поверхні, координаційної та аналітичної хімії.

Разом з тим по роботі слід зробити деякі зауваження:

1. На мою думку, підрозділ 1.3 «Адсорбція синтетичних харчових барвників на кремнеземних матеріалах» (стор. 40-42) доцільно було б представити на початку четвертого розділу.

2. Про лінеаризацію експериментальних даних по сорбції ПГМГХ на силікагелі (рис. 3.3. в) та целюлозі (рис. 3.14 в) в координатах Фрейндліха говорити не доцільно, оскільки вона відсутня.

3. Невдало названо підрозділи 3.3. *Використання силікагелю та кристалічної целюлози для визначення ПГМГХ* та 4.2. *Визначення харчових барвників...* оскільки мова в них йде не про визначення, а про визначення концентрації певних сполук.

4. Дисертацію написано гарною українською мовою, але все ж зустрічаються технічні помилки при її друкуванні, повтори та невдалі вирази, наприклад «необоротна» сорбція (стор. 82), «Приготування градувальних залежностей» (стор. 96) та інше.

5. Хотілося б знати, наскільки можливо створити, на основі проведених розробок, технологію глибокої очистки питної води від ПГМГХ, оскільки це являється надзвичайно важливим питанням екологічного забезпечення життєдіяльності людини, особливо в екстремальних умовах.

Зроблені зауваження не є принциповими, в більшості носять характер побажань, і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Великий об'єм експериментальних результатів, отриманих з використанням сучасних

приладів, забезпечують достовірність, надійність і обґрунтованість наукових висновків, положень і рекомендацій, що сформульовані в роботі.

Дисертаційна робота Сірик Олени Олександрівни «Супрамолекулярні сорбенти на основі силікагелю та кристалічної целюлози з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином» є актуальною, виконано на високому науково-методичному рівні. Дисертаційна робота є закінченою науково-дослідною роботою, що відповідає вимогам ДАК до кандидатських дисертацій, а її автор Сірик Олена Олександрівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 — колоїдна хімія.

Заступник директора

ДУ «Український НДІ медичної
реабілітації та курортології
МОЗ України» з наукової роботи,
доктор хімічних наук, професор



О.М. Нікіпелова

Підпис д-ра хім. наук, професора

Нікіпелової О.М. засвідчую.

Вчений секретар інституту

канд. мед. наук

Г.О. Дмитрієва

