

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА
на дисертаційну роботу
БЄНЬКОВСЬКОЇ Тетяни Сергіївни
«Кисотно-основна взаємодія при хемосорбції діоксиду сірки
цитратними буферними системами»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10
Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження. Дисертаційна робота Тетяни БЄНЬКОВСЬКОЇ присвячена актуальному напрямку сучасної фізичної, аналітичної та неорганічної хімії, а також хімії функціональних матеріалів і технологій захисту довкілля – встановленню закономірностей кислотно-основної взаємодії під час хемосорбції SO_2 цитратними буферними системами, дослідженню складу, будови і властивостей продуктів взаємодії SO_2 з компонентами буферних розчинів, а також створенню ефективних хемосорбційних матеріалів для уловлювання кислих та основних газів.

Актуальність тематики дослідження зумовлена тим, що діоксид сірки є одним із найбільш поширених токсичних газоподібних забруднювачів атмосфери, який негативно впливає на здоров'я людини та стан навколишнього середовища. У зв'язку з цим важливого значення набуває розроблення нових високоефективних хемосорбційних систем для поглинання SO_2 , здатних працювати в широкому діапазоні умов і забезпечувати ефективне очищення повітря. Особливий інтерес становлять цитратні буферні системи та амонієві карбоксилати, які поєднують високу реакційну здатність щодо діоксиду сірки, низьку токсичність, здатність до утворення іон-молекулярних асоціатів і перспективність використання у складі сучасних засобів індивідуального захисту органів дихання.

Важливим аспектом дисертаційної роботи є комплексне дослідження фізико-хімічних закономірностей процесів солеутворення, комплексоутворення, іонної асоціації та структуроутворення у багатокомпонентних буферних системах $\text{H}_3\text{Cit}-\text{Na}_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{Cit}-\text{MEA}-\text{H}_2\text{O}$ (MEA – моноетаноламін) та $\text{H}_3\text{Cit}-\text{PEPA}-\text{H}_2\text{O}$ (PEPA – поліетиленполіамін), а також встановлення впливу природи катіонів, температури й послідовності змішування компонентів на кислотно-основні, електрохімічні та хемосорбційні властивості систем. Отримані результати мають не лише фундаментальне значення для розвитку хімії розчинів, іонних рідин і хемосорбційних процесів, але й вагоме прикладне значення для створення нових функціональних матеріалів респіраторного призначення.

Практична цінність роботи додатково посилюється тим, що на основі отриманих результатів розроблено імпрегновані волокнисті хемосорбенти та індикаторні матеріали для уловлювання SO_2 та NH_3 , які впроваджені у виробництво засобів індивідуального захисту органів дихання. Наукова новизна та прикладна значущість підтверджуються також отриманням патентів України на корисні моделі та впровадженням результатів у навчальний процес.

Дисертаційна робота виконана у Фізико-хімічному інституті захисту здоров'я людини і довкілля Одеського національного університету імені І.І. Мечникова в межах держбюджетних науково-дослідних тем: «Теоретичні засади створення високоефективних сорбційно-фільтруючих матеріалів і респіраторів на їх основі» (№ держреєстрації 0119U002103), «Наукові засади проектування і освоєння дослідного виробництва легких респіраторів подвійного призначення» (№ держреєстрації 0122U000864), «Наукові засади створення гібридних волокнистих фільтрувальних матеріалів для засобів індивідуального та колективного захисту» (№ держреєстрації 0124U000930), «Наукові засади створення біоцидних хемосорбційно-фільтруючих матеріалів з активною індикацією та каталізаторів для засобів індивідуального захисту» (№ держреєстрації 0125U001717), що додатково підтверджує актуальність, наукову новизну та практичну значущість виконаного дисертаційного дослідження.

2. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертаційного дослідження не викликає сумнівів, оскільки вони базуються на ґрунтовному аналізі сучасних джерел наукової інформації, комплексному дослідженні фізико-хімічних процесів у цитратних буферних системах та продуктах їх взаємодії з діоксидом сірки із застосуванням сучасних методів аналізу. У роботі використано широкий спектр фізичних і фізико-хімічних методів дослідження, зокрема рН-метрію, редоксметрію, кондуктометрію, денситометрію, волюмометрію, ІЧ-спектроскопію, ^1H та ^{13}C ЯМР-спектроскопію, мас-спектрометрію, елементний аналіз, гравіметрію, методи цифрової колориметрії та газового аналізу. Важливою складовою роботи є математичне моделювання іон-молекулярних рівноваг у багатокомпонентних системах.

Достовірність отриманих результатів забезпечується коректністю постановки експерименту, використанням взаємодоповнювальних методів дослідження, належною відтворюваністю експериментальних даних і узгодженістю результатів, отриманих різними методами аналізу. Основні результати дисертаційної роботи пройшли належну апробацію на

всеукраїнських і міжнародних наукових конференціях, а також опубліковані у фахових наукових виданнях, у тому числі тих, що індексуються у НБД Scopus. Висновки дисертаційної роботи є логічними, аргументованими та ґрунтуються на всебічному аналізі встановлених закономірностей кислотно-основної взаємодії, процесів комплексації, іонної асоціації та хемосорбції діоксиду сірки цитратними буферними системами.

3. Новизна отриманих у дисертації результатів полягає в тому, що вперше комплексно досліджено кислотно-основні, електрохімічні та структурні закономірності взаємодії діоксиду сірки з цитратними буферними системами різної природи та встановлено чинники, що визначають склад, будову і властивості продуктів хемосорбції SO_2 . В роботі вперше встановлено особливості іон-молекулярних рівноваг у системах $\text{H}_3\text{Cit}-\text{Na}_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{Cit}-\text{MEA}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_3\text{Cit}-\text{PEPA}-\text{H}_2\text{O}$, а також показано вплив природи катіонів і температури на властивості буферних розчинів. Встановлено, що введення моноетаноламіну та поліетиленполіаміну до розчинів лимонної кислоти супроводжується структуруванням систем за рахунок Н-зв'язування та утворення іон-молекулярних асоціатів.

Вперше досліджено закономірності хемосорбції SO_2 цитратними буферними системами у широкому температурному інтервалі та розроблено моделі іон-молекулярних рівноваг у системах $\text{SO}_2-\text{H}_3\text{Cit}-\text{MEA}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2-\text{H}_3\text{Cit}-\text{PEPA}-\text{H}_2\text{O}$. Показано, що взаємодія SO_2 з компонентами буферних систем супроводжується утворенням сульфітів, гідросульфітів, піросульфітів відповідних амонієвих катіонів.

Суттєвим результатом роботи є перший синтез трьох нових Н-зв'язаних комплексів між подвійними сольовими іонними рідинами й молекулярними компонентами (SO_2 , H_3Cit , H_2O), а також встановлення їх складу й будови методами ІЧ-, ЯМР- та мас-спектроскопії. Вперше показано вплив послідовності додавання реагентів на кислотно-основні властивості цитратно-моноетаноламонійних буферних систем і ефективність хемосорбції SO_2 і NH_3 .

Розроблено нові імпрегновані волокнисті хемосорбенти й індикаторні матеріали для очищення повітря від кислих та основних газів. Загалом, одержаний науковий результат є важливим для розвитку фізичної та аналітичної хімії, хімії розчинів, іонних рідин, супрамолекулярної хімії та матеріалознавства функціональних хемосорбційних матеріалів.

4. Практична цінність отриманих результатів полягає у встановленні наукових засад створення нових хемосорбційних матеріалів для ефективного уловлювання діоксиду сірки й аміаку, а також у розробленні буферних систем

та імпрегнованих волокнистих хемосорбентів респіраторного призначення. Отримані результати демонструють перспективність використання цитратних буферних систем на основі моноетаноламонію та поліетиленполіамонію як ефективних реагентів для очищення повітря від кислих та основних газів. Особливий практичний інтерес мають розроблені імпрегновані волокнисті хемосорбенти та індикаторні матеріали з пасивною індикацією «спрацьовування», здатні поглинати SO_2 та NH_3 навіть у практично «сухих» умовах. Встановлені закономірності впливу складу буферних систем на кислотно-основні, колориметричні та хемосорбційні характеристики можуть бути використані під час створення нових функціональних матеріалів для санітарного очищення повітря та засобів індивідуального захисту органів дихання. Практична значущість роботи підтверджується тим, що розроблені матеріали впроваджено у виробництво газопилозахисних респіраторів «АКАЦІЯ», «АНТАРЕС» і «КЕРЧ», а також захищені п'ятьма патентами України на корисні моделі. Розроблено відповідні технологічні регламенти та технічні умови на виготовлення хемосорбційно-фільтруючих матеріалів. Окрім прикладного значення у сфері хемосорбційних технологій, результати дисертаційного дослідження мають перспективу використання у фізичній та аналітичній хімії, хімії розчинів та функціональних матеріалів. Результати дисертаційної роботи впроваджені в освітній процес Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, зокрема на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації, для підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальністю ЕЗ/102 Хімія.

5. Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях.

Актуальність, наукова новизна й достовірність отриманих результатів підтверджуються достатньою кількістю наукових публікацій за темою дисертаційного дослідження. Основні результати опубліковано в 9 наукових статтях, з яких 2 – у наукових виданнях, що індексуються у НБД Scopus (Q4), а інші – у хімічних журналах із Переліку наукових фахових видань України. Крім того, результати досліджень апробовано у 9 тезах доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях з хімії, матеріалознавства й фармації. Практична значущість та прикладний характер роботи підтверджуються також отриманням 5 патентів України на корисні моделі, що стосуються способів отримання хемосорбційних матеріалів та імпрегнованих волокнистих хемосорбентів.

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно висвітлені у наукових публікаціях здобувачки, а їх зміст відповідає основним розділам дисертації. Опубліковані матеріали відповідають вимогам чинного

«Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 р.

Таким чином, опубліковані праці повною мірою відображають основний зміст дисертаційного дослідження, засвідчують особистий внесок здобувачки у виконанні експериментальних досліджень, аналізі отриманих результатів і підготовці наукових публікацій.

6. Структура та оформлення дисертації. Текст дисертації викладено та оформлено відповідно до Вимог до оформлення дисертації, затверджених наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40, а також відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 р.

Загальний обсяг дисертації становить 205 сторінок (з додатками). Робота містить анотацію, список умовних скорочень, вступ, огляд літератури, експериментальну частину, розділи з обговоренням результатів досліджень, висновки, список використаних джерел і додатки. Список літератури охоплює значну кількість сучасних наукових джерел, що свідчить про належний рівень опрацювання проблематики дослідження.

У першому розділі систематизовано літературні дані щодо хімії діоксиду сірки, амонієвих карбоксилатів, цитратних буферних систем і процесів хемосорбції кислих газів. Другий розділ присвячений опису вихідних речовин, методик синтезу та комплексу фізико-хімічних методів дослідження. У третьому та четвертому розділах наведено результати дослідження іон-молекулярних рівноваг, кислотно-основних та електрохімічних властивостей цитратних буферних систем, а також продуктів взаємодії діоксиду сірки з компонентами цих систем. П'ятий розділ присвячений прикладним аспектам роботи, зокрема створенню імпрегнованих волокнистих хемосорбентів та індикаторних матеріалів для уловлення SO_2 і NH_3 .

Дисертаційна робота характеризується логічною структурою, послідовністю викладення матеріалу та єдністю змісту. Висновки відповідають поставленій меті та завданням дослідження і повною мірою узгоджуються з отриманими експериментальними результатами. Робота написана на належному науковому рівні, а експериментальні дані супроводжуються достатньою кількістю таблиць, рисунків і схем, що полегшує сприйняття та аналіз отриманих результатів.

7. Академічна доброчесність. Порушень академічної доброчесності у представленому тексті дисертації, а також у наукових публікаціях, що висвітлюють основні результати дисертаційного дослідження, не виявлено. Аналіз змісту роботи та опублікованих праць свідчить про належний рівень наукової етики, коректне використання результатів інших авторів і наявність відповідних посилань на використані джерела інформації.

8. Зауваження та побажання:

До матеріалу дисертаційної роботи виникли такі побажання й зауваження:

1. У списку використаних джерел наведено значну кількість патентних документів, переважно патентів України. З огляду на прикладну спрямованість дисертаційної роботи й розроблення хемосорбційних матеріалів респіраторного призначення, доцільно було б уточнити, чи проводився патентний пошук за міжнародними патентними базами (зокрема Espacenet, WIPO Patentscope, Google Patents). Такий аналіз дав би змогу повніше оцінити світовий рівень розробок у цій галузі, патентну чистоту запропонованих технічних рішень та їхню конкурентоспроможність порівняно із закордонними аналогами.

2. Фраза «медоподібний продукт білого кольору» (с. 41) звучить дещо невдало й неоднозначно для наукового тексту. «Медоподібний» зазвичай асоціюється з жовто-бурим кольором і в'язкою рідиною, у той час як поєднання з «білого кольору» створює образкову суперечність. У хімічному тексті бажано точніше описувати консистенцію та агрегатний стан.

3. Під час приведення результатів елементного аналізу (табл. 2.1) та в описі застосованого методу (с.41, 43) доцільно було б вказати точність або допустиму похибку визначення вмісту елементів. Це дозволило б краще обґрунтувати кількість наведених значущих цифр.

4. Під час опису процедури розрахунку іон-молекулярного складу буферних систем (с. 47, 58-59, 73) зазначено, що моделювання здійснювали з використанням закону діючих мас, рівнянь матеріального балансу та умови електронейтральності. У зв'язку з цим виникає питання щодо кількості незалежних експериментальних параметрів, використаних для визначення констант рівноваг, та однозначності їх знаходження. Було б доцільно більш детально обґрунтувати достатність (визначена або перевизначена) системи рівнянь і ступені свободи математичної моделі, а також навести критерії оцінювання коректності отриманих значень констант рівноваг.

5. У роботі значна частина розрахунків рівноваг базується на даних рН-метрії. У зв'язку з цим виникає питання щодо методики визначення (логарифмів) концентраційних констант рівноваги та способу переходу від вимірюваної активності іонів Гідрогену до їх концентрації. Було б доцільно детальніше описати використаний підхід до врахування коефіцієнтів активності, впливу іонної сили розчинів та обґрунтувати коректність застосування концентраційних або термодинамічних констант для досліджуваних багатокомпонентних буферних систем.

6. У роботі наведено значення як (логарифмів) концентраційних, так і термодинамічних констант рівноваги для ряду іон-молекулярних комплексів та асоціатів. Разом з тим методика переходу від концентраційних констант до термодинамічних описана недостатньо детально. Зокрема, потребує додаткового пояснення, яким чином враховувалися коефіцієнти активності іонів, яку модель використовували для оцінювання впливу іонної сили розчинів та за якою процедурою здійснювався розрахунок термодинамічних констант рівноваги.

7. На рис. Г.20 та Г.21 наведено діаграми часткового розподілу компонентів у вигляді мольних часток. Водночас, із рисунків не відразу зрозуміло, що нормування виконано окремо щодо загального вмісту цитратів, N-вмісних та S-вмісних частинок. У зв'язку з цим можливе неоднозначне трактування діаграм, оскільки сума всіх наведених мольних часток перевищує 1. Доцільно було б більш чітко пояснити принцип нормування або подати окремі діаграми для кожної групи компонентів.

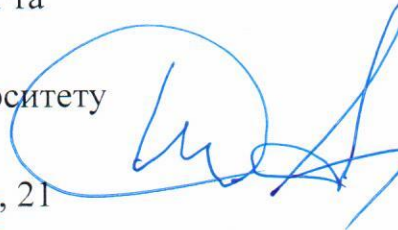
Зазначені зауваження мають переважно дискусійний або рекомендаційний характер і не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи, досягнутої наукової новизни та практичної значущості.

Загальний висновок: Дисертаційне дослідження БЄНЬКОВСЬКОЇ Тетяни Сергіївни «Кисотно-основна взаємодія при хемосорбції діоксиду сірки цитратними буферними системами» є завершеною та самостійною науковою працею, яка за актуальністю теми, а також з огляду на наукову новизну й обґрунтованість наукових результатів, які мають теоретичне та практичне значення, і повноцінно відображені в наукових публікаціях, відповідає вимогам встановленим для дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, встановленим Постановою Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 р., № 44.

Вважаю, що дисертант заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

кандидат хімічних наук, доцент,
проректор з наукової роботи,
доцент кафедри фундаментальної та
прикладної хімії
Донецького національного університету
імені Василя Стуса
(21021, м.Вінниця, вул. 600-річчя, 21
radio@donnu.edu.ua)



Сергій РАДІО

