

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мазної Юлії Ігорівни «Контроль і моніторинг бром- та йодвмісних аніонів у водних об'єктах довкілля», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

**Актуальність теми.** Визначення бромід-іонів у водах до останнього часу приділялося мало уваги, однак після введення у дію Державного стандарту України на питну воду (ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Введено з 01.02.2015 р.) у цих водах вже регламентується вміст бромат-іонів на рівні не вище  $0,01 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Бромати у водах є виникаючими токсикантами, побічними продуктами окиснювальної дезінфекції, які нелегко контролювати за таких низьких концентрацій і важко видаляти з питних вод після їх утворення. Оскільки бромати можуть утворюватися у водах лише з існуючих у них бромідів, набагато простішим є контроль природних вод, призначених для приготування питної води, на вміст бромідів з відбракуванням вод, які містять завищенні кількості останніх.

Більшість відомих методик визначення бромід-іонів мають чутливість, яка є недостатньою для контролю вод на вміст цього компонента. Границя допустима концентрація бромід-іонів у джерелах водопостачання згідно ДСТУ 4808:2007 становить  $100 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ , в очищених водах, призначених для бутилювання –  $10 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ , що, як вказано вище, викликане загрозою утворення токсичних броматів з бромідів при дезінфекції таких вод озоном чи іншими окисниками.

Йод також є важливим мікроелементом. У питній фасованій воді зараз регламентується лише вміст загального йоду, тобто, сумарний вміст йодиду, вільного йоду та йодату. Однак, на відміну від йодиду, йодат є потенційно шкідливим компонентом і може утворюватися з йодидів при окиснювальній дезінфекції питних вод. Для надійного, правильного визначення бромід-, бромат-, йодид- та йодат-іонів у водах на рівнігранично допустимих концентрацій і нижче потрібні високочутливі та експресні методики контролю, а моніторинг названих сполук у водах є актуальним завданням екологічної безпеки. Таким чином, тема дисертаційної роботи Мазної Ю.І., що присвячена контролю і моніторингу бром- та йодвмісних аніонів у природних

150

28.08.

20

та питних водах України, є актуальною і важливою для збереження здоров'я людей, а також для безпечної функціонування екосистем в цілому.

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

Дисертаційна робота виконувалась у відділі аналітичної і радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України відповідно до науково-дослідних тем НАН України: «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000015), «Розробка та удосконалення методів і засобів контролю за вмістом та поведінкою неорганічних та органічних токсикантів в водних системах» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U001018), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U005403).

**Загальна характеристика дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 183 сторінки друкованого тексту, з яких основний текст складає 133 сторінки, вона містить 31 рисунок, 19 таблиць, 2 додатки. У список використаних джерел включено 190 найменувань.

***У першому розділі*** подано критичний аналіз літератури по наявних методах контролю бромід-, йодид-, бромат- і йодат-іонів у водах, а також по моніторингу вод на ці компоненти у світі. Сформульовано критерії придатності методик для екологічного моніторингу, відзначено, що високочутливі, експресні і разом з тим дешеві методи контролю бромідів і броматів відсутні, а для визначення йодидів і йодатів в об'єктах навколошнього середовища переваги мають хемілюмінесцентні методи, беручи до уваги їх низьку межу виявлення, продуктивність, селективність. На основі аналізу літератури сформульовано мету і визначено основні напрями планованих досліджень.

***У другому розділі*** наведено характеристики об'єктів дослідження, описані методи дослідження та вміщено схеми газової екстракції летких сполук з хемілюмінесцентним детектуванням і твердофазно-фотометричного визначення ключових компонентів. Обґрутовано вибір зазначених токсикантів, як предмету дослідження, наведено формули для оцінки достовірності результатів експериментів, методи статистичної обробки

результатів. Викладено обрані методики визначення бромат-, бромід-, йодид-та йодат-іонів, які застосовувалися для моніторингу вод України.

*У третьому розділі* описано розробку методики визначення бромат-іонів у водах із застосуванням спектроскопії дифузного відбиття. Межа виявлення знижена в два рази у порівнянні з відомим фотометричним методом. Проведено аналіз бутильованих вод на вміст бромат-іонів запропонованою і для порівняння – стандартною методиками. Продемонстровано, що запропонована методика дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні і нижче їх гранично допустимої концентрації.

*У четвертому розділі* роботи представлені результати дослідження можливості застосування спектроскопії дифузного відбиття для визначення бромід-іонів у водах із застосуванням реагентів флуоресцеїну, фуксину, фенолового червоного, а також використання для цієї мети обробки паперових фільтрів іонами срібла. Порівняльне вивчення кількох реагентів дозволило виявити переваги та недоліки кожної з методик, рекомендувати кращі з них для контролю певних типів вод, а також розробити індикаторний папір для тест-визначення бромід-іонів у водах. Методики застосовано для контролю бромідів у водах ряду областей України, що дозволило виявити регіони з підвищеним вмістом цього аніону в підземних водах.

*У п'ятому розділі* представлено обґрунтування необхідності моніторингу  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  та  $\text{IO}_3^-$ - іонів у питних водах та джерелах питного водопостачання, детально описані обрані методики вимірювання масової концентрації йодид-іонів та йодат-іонів у воді, визначено вплив неорганічних та органічних компонентів вод на аналіз у цих методиках та способи його усунення, вміщено метрологічні характеристики методик, такі, як межа кількісного визначення, робочий діапазон, відносна похибка вимірювань.

Вміщено результати моніторингу артезіанських вод м. Києва рекомендованими методиками на вміст бромід-, бромат-, йодид- та йодат-іонів до та після їх озонування. Бромату та йодату у вихідних водах не виявлено, натомість з'ясовано, що після озонування йодид повністю перетворюється на йодат, а бромід частково – на бромат. Спостереження протягом декількох років показали, що вміст бромідів і йодидів у межах одного горизонту був стабільним, проте у водах глибших горизонтів їх концентрація збільшувалась. У бюветах, що живляться сумішшю вод різних горизонтів, концентрація бромід- і йодид-іонів змінювалася з часом. Сформульовано висновок, що такі

води потрібно систематично перевіряти на вміст бромідів і йодидів і води з підвищеними концентраціями цих компонентів не піддавати озонуванню, щоб уникнути утворення шкідливих галогенатів.

У *висновках* вміщено основні наукові і практичні результати з вирішення завдання екологічної безпеки – запропоновано надійні і високочутливі методики контролю бром- та йодвмісних аніонів у водах, що дозволило проводити моніторинг вказаних компонентів на рівні гранично допустимих концентрацій і нижче. Це дає можливість використовувати запропоновані методики при виборі технологій знезараження вод з підвищеним вмістом вказаних галогенвмісних аніонів.

В додатках представлено акт впровадження науково-дослідної роботи дисертанта в ТОВ «Напої Плюс», в якому зазначено, що отримані результати аналізів сприяли удосконаленню технології підготовки питної води.

**Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизни наукових положень та висновків.** Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення та висновки ґрунтуються на великому обсязі експериментального матеріалу. Обґрунтованість отриманих результатів і висновків підтверджується використанням сучасних методів дослідження та аналізу, ретельною обробкою отриманих результатів, основні положення роботи і висновки є обґрунтованими та взаємоузгодженими.

Результати проведених досліджень опубліковані у фахових журналах, а також апробовані на багатьох регіональних та міжнародних конференціях. Автореферат дисертації відповідає її змісту.

**Найбільш важливі та нові результати, отримані автором у роботі.**

Робота являє собою завершену наукову працю, у якій виконано комплекс досліджень щодо можливості визначення бромід- та бромат-іонів шляхом реєстрації дифузного відбиття тонкого шару забарвлених концентратів із застосуванням концентрування бромованих органічних реагентів; випробувано найбільш поширені методики контролю йодидів та йодатів і рекомендовано кращі з них для моніторингу вод.

Вперше проведено моніторинг підземних та бутильованих вод України на присутність бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів розробленими та адаптованими методиками. Виявлено, що води півдня Херсонської та Закарпатської областей характеризуються підвищеним вмістом бромід-іонів. Зроблено висновок про те, що для джерел питного водопостачання, які містять

підвищенні концентрації бромідів та йодидів, озонування протипоказане у зв'язку з небезпекою утворення канцерогенних броматів та йодатів, тому в цих випадках потрібно вносити зміни в технологію підготовки питних вод.

**Практичне значення отриманих результатів.** Через загрозу утворення шкідливих побічних продуктів дезінфекції продемонстрована необхідність регулювання параметрів підготовки питної води залежно від складу вихідних вод. Розроблено Державні стандарти України по визначення бромід- та йодид-іонів у водах – ДСТУ 8929:2019 та ДСТУ 8930:2019 (фотометричний за допомогою спектроскопії дифузного відбиття та хемілюмінесцентний відповідно), які схвалено Технічним комітетом ТК-147 і затверджено Державним підприємством «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості». Стандарти вводяться в дію з 01.11.2020 р. Результати роботи впроваджено в практику підготовки питної води Товариства з обмеженою відповідальністю «Напої Плюс».

**Зауваження.** По дисертаційній роботі потрібно зробити декілька зауважень.

1. На стор. 73-74 дисертації в структурній формулі енольної форми реагенту не показані дві аміногрупи.
2. Чим не подобається стандартний церій-арсенітний метод визначення йодид-іонів у водах, чому Ви стандартизували саме хемілюмінесцентний метод на йодиди?
3. Терміни «твердофазна спектрофотометрія», «рефлектометрія», «спектроскопія дифузного відбиття», «RGB-кольорометрія» вживаються як синоніми чи мають різний зміст у Вашій роботі?
4. Що при визначенні бромату та броміду більше впливає на межу виявлення – нахил градуювального графіка чи величина холостого досліду?
5. В чому переваги розроблених методик на броміди і бромати над відомими хемілюмінесцентними методиками їх визначення?
6. На с. 61 дисертації вказано, що об'єктами дослідження, крім інших, були водопровідні води. Проте результатів аналізу водопровідних вод в дисертації не наведено.
7. Результати аналізів деяких вод наведені в тексті. Доцільніше було б навести ці результати у вигляді таблиць.

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

#### **Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.**

Дисертаційна робота Мазної Ю.І. «Контроль і моніторинг бром- та йодвмісних аніонів у водних об'єктах довкілля» присвячена розробці, вибору та застосуванню в контролі якості вод методик на бромід-, бромат-, йодид- і йодат-іони, а також моніторингу вод України на вказані аніони, є завершеною науковою працею, в якій вирішено завдання екологічної безпеки – контроль і моніторинг у водах аніонів-токсикантів. Отримані результати важливі для подальшого вивчення особливостей мікрокомпонентного складу вод та для удосконалення технологій їх знезараження. 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 Мазна Юлія Ігорівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри охорони праці

та екологічної безпеки

Української інженерно-педагогічної

академії

доктор хімічних наук, професор

О.М. БАКЛЯНОВ

