

## 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 дисертації.** Моніторинг вмісту бром- та йодвмісних аніонів у водних об'єктах України досі не проводився. Бромати у водах є виникаючими токсикантами, побічними продуктами окиснювальної дезінфекції, які, складно контролювати за таких низьких концентрацій і важко видаляти з питних вод. Присутність бромід-іонів у питній воді являє собою небезпеку для здоров'я людини тому, що з бромідів при дезінфекції води із застосуванням окисників можуть утворюватися канцерогенні бромати. Йод є важливим біомікроелементом, він бере участь у регулюванні процесів обміну речовин в живих організмах. Однак, на відміну від йодиду, йодат є потенційно шкідливим компонентом і може утворюватися з йодидів при дезінфекції питних вод. У поверхневій воді броміди, бромати, йодиди і йодати можуть потрапляти також з промисловими стічними водами. Для надійного визначення цих аніонів у водах на рівні гранично допустимих концентрацій і нижче потрібен вибір високочутливих та експресних методик контролю, моніторингу і контролю названих сполук у водах є актуальним завданням екологічної безпеки. Враховуючи сказане, **тема дисертаційної роботи Мазної Ю.І.**, що присвячена розробці методик скринінгу вод на вміст бромідів і броматів, вибору методик для контролю йодидів та йодатів у водах, моніторингу природних і питних вод на вказані аніони є, безумовно, **актуальною**.

**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

ІКХХВ пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю

Вхідний № 155

« 22 » 08

2020

у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U005403).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.** Наукові положення та висновки за результатами досліджень дисертаційної роботи коректно обґрунтовані та опираються на основні закони неорганічної та органічної хімії, а також враховують особливості технологічних прийомів підготовки питної води.

**Достовірність результатів дисертаційної роботи.** Достовірність отриманих результатів забезпечувалась використанням сучасних фізико-хімічних і фізичних методів аналізу та математичною обробкою експериментальних даних. У роботі використовувалися методи спектроскопії дифузного відбиття, хемілюмінесценції, газової екстракції летких сполук з хемілюмінесцентним детектуванням. Використано також іонохроматографічний, спектрофотометричний методи, мас-спектрометрію з індуктивно-зв'язаною плазмою.

**Наукова новизна роботи:** Вперше досліджено можливість визначення бромід-іонів шляхом реєстрації дифузного відбиття тонкого шару забарвлених концентратів із застосуванням концентрування бромованих органічних реагентів флуоресцеїну, фуксину основного та фенолового червоного, бромат-іонів - вимірюванням зміни забарвлення концентратів іонного асоціату фуксину з аніонною поверхнево-активною речовиною;

випробувано найбільш поширені методи контролю йодидів та йодатів з метою їх рекомендації для моніторингу вод. Встановлено, що при скринінгу великих масивів проб на ці компоненти завдяки експресності та селективності переваги мають хемілюмінесцентні методи;

вперше проведено моніторинг підземних та бутильованих вод на присутність бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів розробленими та обраними відомими методиками. Відзначена стабільність хімічного складу артезіанських вод м. Києва одного і того ж горизонту. З іншого боку, відзначено, що в бюветах, які живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація аніонів коливалася. Виявлено, що води півдня Херсонської та Закарпатської областей характеризуються підвищеним вмістом бромід-іонів. Зроблено висновок про те, що для джерел питного водопостачання, які містять підвищені концентрації бромідів та йодидів, озонування протипоказане у зв'язку з небезпекою утворення канцерогенних броматів та йодатів. Для консервування



бутильованих вод з підвищеним вмістом  $\text{Br}^-$  і  $\text{I}^-$  замість обробки окисниками запропоновано проводити обробку вуглекислим газом.

**Практичне значення отриманих результатів.** На основі отриманих результатів показана необхідність регулювання параметрів підготовки питної води з метою мінімізації утворення шкідливих побічних продуктів дезінфекції. Розроблено Державні стандарти України по визначенню бромід- та йодид-іонів у водах – ДСТУ 8929:2019 та ДСТУ 8930:2019, які схвалено Технічним комітетом ТК-147 та затверджено Державним підприємством «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості».

**Коротка характеристика роботи.** У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовано мету, задачі дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

*У першому розділі* наведено критичний огляд літератури про відомі високочутливі методики контролю малих кількостей бромиду, бромату, йодиду та йодату в природних та питних водах, вказано на токсичну дію компонентів. Показана гостра потреба в удосконаленні аналітичного контролю вмісту вказаних аніонів в об'єктах навколишнього середовища та питних водах, підвищенні надійності, чутливості визначення, покращенні вибіркості, експресності, зниженні його собівартості.

*У другому розділі* наведено методики експериментальних досліджень, методи обробки отриманих даних. Викладено обрані, розроблені вперше або модернізовані методики визначення бромат-, бромід-, йодид- та йодат-іонів, які застосовувалися для моніторингу вод різних регіонів України.

*Третій розділ дисертації* присвячено вивченню можливості покращення визначення мікрокількостей бромат-іонів у водах із застосуванням спектроскопії дифузного відбиття. Встановлено оптимальні умови аналізу. Продемонстровано, що визначенню не заважають компоненти, які зазвичай впливають на визначення броматів іншими методами. Запропонована методика дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні і нижче їх гранично допустимої концентрації.

*Четвертий розділ дисертації* присвячено пошуку найбільш придатних для моніторингу великих масивів проб методів визначення бромід-іонів у водах. Випробувано застосування спектроскопії дифузного відбиття та фотометричних реагентів – флуоресцеїну, фуксину, фенолового червоного, а також

використання обробки паперових фільтрів іонами срібла. Недолік методики з використанням флуоресцеїну – низька відтворюваність результатів при аналізі малих концентрацій бромід-іонів, у методиці із застосуванням фуксину визначенню броміду заважають 120-кратні надлишки хлорид-іонів, що обмежує можливості методу аналізом лише маломінералізованих вод.

Кращим виявився метод визначення бромід-іонів з феноловим червоним, що передбачає виділення і подальше визначення утворюваного бромфенолового синього на паперових фільтрах. Таку методику доцільно використовувати в аналізі великих масивів проб і також для моніторингу об'єктів довкілля. Вивчено оптимальні умови проведення реакції бромовання фенолового червоного, отримані спектри дифузного відбиття барвника після його концентрування на фільтрах при різних концентраціях бромідів у водному розчині. Встановлено метрологічні характеристики методики – межу виявлення, межу кількісного визначення, інтервал лінійності градуювального графіка, вивчено заважаючий вплив компонентів вод на визначення бромідів. Запропоновані способи усунення цього заважаючого впливу. Із застосуванням запропонованої методики проведено аналіз ряду бутильованих та природних вод України на вміст бромід-іонів, проведене співставлення отриманих результатів з даними референтного іонохроматографічного методу. У низці вод виявлено перевищення концентрації бромід-іонів у порівнянні з нормами для джерел питного водопостачання.

Запропоновано індикаторний папір для тест-визначення бромід-іонів у водах спектроскопією дифузного відбиття. З цією метою застосовано імпрегнування паперових фільтрів часточками малорозчинного  $\text{AgCl}$ . При фільтруванні проб води через модифікований фільтр аніони броміду та йодиду сорбуються поверхнею фільтра і заміщують хлорид у сполучі зі сріблом завдяки нижчому добутку розчинності  $\text{AgBr}$  та  $\text{AgI}$ . Фільтрування проб води, що містить хлориди, броміди або йодиди, через паперовий фільтр, модифікований  $\text{AgCl}$ , приводить до зміни забарвлення фільтра: при фільтруванні води з хлоридом – з білого на сірий, з бромідом – на блакитний, з йодидом – на жовтуватий. Реєстрація спектрів дифузного відбиття фільтрів надає можливість кількісного визначення бромід-іонів в пробах. Розроблену методику з індикаторним папером застосовано для визначення бромідів у поверхневих та підземних водах Херсонської, Одеської та Закарпатської областей. Виявлено, що деякі підземні



води півдня України та Закарпаття характеризуються підвищеним вмістом бромід-іонів.

У *п'ятому розділі* наведено обґрунтування вибору методик для моніторингу  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  та  $\text{IO}_3^-$  у водах, детально описані обрані методики вимірювання масової концентрації йодид-іонів та йодат-іонів у воді, визначено вплив неорганічних та органічних компонентів вод на їх визначення та способи його усунення, вміщено метрологічні характеристики методик, такі, як межа виявлення, робочий діапазон методики, відносна похибка вимірювань.

Проведено моніторинг питних артезіанських вод м. Києва на вміст бромід- та бромат-іонів до та після озонування вод розробленими методиками з використанням спектроскопії дифузного відбиття, а йодид- та йодат-іонів – відомими хемілюмінесцентними методиками, що застосовують газову екстракцію леткого йоду. Бромат- і йодат-іонів у досліджених водах до озонування не було виявлено, а після проведення озонування у водах не знайдено йодиду, який під дією озону повністю окислювався до йодату, бромід при цьому частково перетворювався на бромат. Результати спостережень, проведених протягом чотирьох років, показали, що в абсолютній більшості артезіанських свердловин м. Києва коливання вмісту бромідів і йодидів були несуттєвими. Разом з тим відмічено, що вода глибшого Юрського горизонту містить більше бромідів і йодидів, ніж Сенманського. Однак у бюветах, що живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація бромідів і йодидів збільшувалася або зменшувалася в 3–4 рази. За результатами спостережень зроблено висновок, що такі води необхідно систематично контролювати на вміст бромідів і йодидів і за результатами контролю здійснювати необхідні заходи для поліпшення якості води.

У **висновках** містяться основні наукові і практичні результати з вирішення важливого завдання екологічної безпеки – в ході досліджень запропоновано прості, надійні і високочутливі методики контролю бром- та йодвмісних аніонів, які забезпечують їх застосування в аналітичних лабораторіях завдяки поєднанню концентрування з твердофазним фотометричним або хемілюмінесцентним детектуванням, що дозволяє проводити скринінг вказаних компонентів на рівні гранично допустимих концентрацій і нижче. Це дозволяє ефективно використовувати запропоновані методики не тільки при моніторингу вод, але й при виборі технологій знезараження вод з підвищеним вмістом вказаних галогенвмісних аніонів.

*Список літератури* складається з 190 джерел.

**Повнота висвітлення основних результатів дисертації в опублікованих працях.** Результати основних наукових досліджень, отриманих дисертантом під час виконання роботи, опубліковано в 19 наукових працях, серед яких – 5 статей у наукових фахових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних, 1 патент України на винахід, тези та матеріали 13 доповідей на міжнародних та регіональних конференціях.

**Ідентичність змісту автореферату дисертації.** Зміст автореферату ідентичний змісту дисертації «Контроль і моніторинг бром- та йодвмісних аніонів у водних об'єктах довкілля».

**Зауваження до дисертаційної роботи:**

1. В дисертаційній роботі слід було б показати хімізм процесів, що лежать в основі хемілюмінесцентного визначення аніонів йодиду та йодату.
2. У роботі не згадуються такі йод- та бромвмісні аніони, як перйодат та пербромат.
3. Не завжди доречно вживається в тексті термін «метод» замість терміну «методика».
4. Чи можна застосовувати методику на броміди з феноловим червоним у польових умовах?
5. У методиках з реєстрацією дифузного відбиття відбувається концентрування барвника на фільтрах. У роботі слід було б навести відповідні коефіцієнти концентрування та показати, як вони корелюють із досягнутою межею виявлення.
6. У підрозділі 4.3.7 – дослідження методів вилучення органічних сполук, що заважають визначенню бромід-іонів, – слід чіткіше сформулювати висновки, вказавши особливості сорбентів, які забезпечують кращі результати.
7. Чомусь державні стандарти України, розроблені дисертантом, не наведені в переліку праць автора.
8. У роботі є невиправдані повтори, невдалі вирази, друкарські помилки.

Не дивлячись на наведені зауваження, дисертація має наукове і практичне значення і безумовно заслуговує на позитивний висновок.



### Висновок.

Дисертаційна робота Мазної Ю.І. є завершеною науковою працею, у якій вирішена важлива проблема екологічної безпеки - запропоновано прості, надійні і високочутливі методики контролю бромід-, бромат- і йодид-, йодат-іонів, які забезпечують їх застосування в аналітичних лабораторіях завдяки поєднанню концентрування з твердофазним фотометричним або хемілюмінесцентним детектуванням, що дозволяє проводити скринінг вказаних компонентів на рівні гранично допустимих концентрацій і нижче. Це дозволило ефективно використати запропоновані методики при моніторингу природних і питних вод. Дана робота відповідає паспорту спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека (хімічні науки).

Узагальнюючи вищесказане, можна стверджувати, що за актуальністю теми, науковою новизною та практичною цінністю дисертаційна робота Мазної Ю.І. «Контроль і моніторинг бром- та йодвмісних аніонів у водних об'єктах довкілля» відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, а також п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», 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 екології та технології  
рослинних полімерів Національного  
технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»,  
доктор технічних наук, професор

Микола ГОМЕЛЯ

Підпис Миколи ГОМЕЛІ засвідчую:

Вчений секретар  
КПІ ім. Ігоря Сікорського



Валерія ХОЛЯВКО