

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**РАБОШВІЛЬ КАТЕРИНА ВІТАЛІЇВНА**



УДК 543.33:543.422.3-76

**НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО  
ВИЗНАЧЕННЯ ВАНАДІЮ (V) ТА СЕЛЕНУ (VI) НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ  
РЕДОКС-ВЗАЄМОДІЇ  
З 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛІН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1**

02.00.02 - аналітична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук**

**Ужгород – 2020**

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова Міністерства освіти і науки України, м. Одеса

**Науковий керівник:** кандидат хімічних наук, доцент  
**Чеботарьов Олександр Миколайович**  
Одеський національний університет  
імені І.І. Мечникова, завідувач кафедри  
аналітичної хімії  
м. Одеса

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Вишнікін Андрій Борисович**  
Дніпровський національний університет  
імені Олеся Гончара, завідувач кафедри  
аналітичної хімії  
м. Дніпро

кандидат хімічних наук, доцент  
**Тимошук Олександр Сергійович**  
Львівський національний університет  
імені Івана Франка, доцент кафедри  
аналітичної хімії  
м. Львів

Захист відбудеться «18» вересня 2020 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 61.051.03 при Державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, хімічний факультет, ауд. №306.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (88000, м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «20» липня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої  
ради К 61.051.03



Стерчо І. П.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В зв'язку з широким використанням сполук ванадію та селену, аналітичний контроль їх вмісту в природних та промислових об'єктах є одним з важливих завдань аналітичної хімії. В залежності від концентрації та форми існування ванадій і селен виступають як есенціальні елементи і відіграють важливу біологічну роль в життєдіяльності різних організмів, а при підвищених концентраціях виступають екотоксикантами. Ванадій є елементом з вираженими металевими властивостями, а селен відноситься до металоїдів, який у формі  $\text{Se(IV)}$  може виступати комплексоутворювачем. До того ж вони супроводжують один одного в рослинних матеріалах і відповідних харчових продуктах та фармацевтичних препаратах. Вирішенню проблем, які пов'язані з визначенням вказаних елементів, сприяє розробка нових чутливих, селективних та експресних методик аналітичного контролю.

Серед сучасних фізичних і фізико-хімічних методів визначення вказаних елементів спектрофотометрія в УФ- і видимій областях спектру залишається одним із поширених, економічно доступних і простих методів визначення ванадію і селену у вигляді комплексних сполук (**КС**) з органічними реагентами (**ОР**). Проте варто відзначити, що запропоновані ОР є недостатньо селективними. Тому незалежно від природи об'єктів аналізу необхідне маскування супутніх мікроелементів і попереднє відокремлення матричних макрокомпонентів. Специфічність реакції комплексоутворення елементів змінної валентності (**М**), зокрема ванадію і селену, редокс-пари яких мають досить високі значення (1,26 В і 1,15 В відповідно) окисно-відновного потенціалу (**ОВП**), з ОР може бути досягнута в разі зміни в той чи інший спосіб ОВП хімічної системи («**М–ОР**») з подальшим утворенням в якості аналітичної форми КС між відновленою формою **М** і окисненою формою ОР. Особливий інтерес викликають органічні редокс-реагенти, для яких притаманний процес окиснення-відновлення в системі «**М–ОР**». Прикладом такого реагенту є представник класу азобарвників – 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін – **КАН**), який взаємодіє з іонами низки елементів тільки в їх вищих ступенях окиснення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до держбюджетної теми № 471 «Розробка простих, селективних методик визначення біометалів та металів-токсикантів змінної валентності при їх сумісній присутності у складних об'єктах» (2011-2012 рр., номер держ. реєстрації 0111U001377) та теми № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями» (2015-2020 рр, номер держ. реєстрації 0115/U001937).

**Мета роботи** полягає у встановленні особливостей взаємодії V(V) і Se(VI) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 у водних і водно-органічних розчинах та розробці на основі виявлених аналітичних форм нових селективних, чутливих, економічно привабливих спектрофотометричних методик їх визначення в об'єктах різного походження.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Вивчити окисно-відновні процеси у водних розчинах КАН і оптимізувати умови його взаємодії з V(V) і Se(VI) у водних і водно-органічних середовищах.
2. Встановити хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм і оцінити можливості їх застосування для спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI).
3. Дослідити вибірковість реакцій КАН з V(V) і Se(VI) в присутності супутніх іонів, а також вивчити та оцінити взаємний вплив V(V) і Se(VI) у присутності Mn(VII) і Cr(VI), які володіють більш високими значеннями окисно-відновного потенціалу, на їх здатність до взаємодії з КАН.
4. Розробити прості, селективні і економічно доступні спектрофотометричні методики визначення V(V) і Se(VI) на основі реакцій взаємодії з КАН в продуктах харчування, фармацевтичних препаратах та водах різних категорій.

*Об'єкт дослідження* – фізико-хімічні особливості окисно-відновної взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з КАН у водних і водно-органічних розчинах.

*Предмет дослідження* – хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з КАН, як нових аналітичних форм для їх спектрофотометричного визначення.

*Методи дослідження* – спектрофотометрія в УФ- і видимій областях спектра, рН- і редокс-метричне титрування, вольтамперометрія з вугільно-пастовим електродом, атомно-абсорбційна спектроскопія.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вивчено особливості окисно-відновної поведінки КАН на вугільно-пастовому електроді в водних розчинах та запропонована відповідна схема зазначених процесів. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що для КАН спостерігаються піки окиснення (935 мВ) і відновлення (-170 мВ), а відповідні струми мають адсорбційну природу.

Вперше досліджено та оптимізовано умови використання КАН як селективного редокс-реагенту для спектрофотометричного визначення іонів V(V) і Se(VI) (кислотність і природа середовища, температура, співвідношення реагуючих компонентів). Показано, що присутність найбільш розповсюджених іонів, які складають макро- і мікросклад досліджуваних об'єктів аналізу не заважають визначенню ванадію та селену з КАН.

Встановлена активуюча дія іонів  $Mn(VII)$  на здатність до взаємодії іонів  $V(V)$  і  $Se(VI)$  з КАН за кімнатної температури, причому така дія  $Mn(VII)$  проявляється при його надлишку (5:1; 10:1) стосовно вказаних форм.

**Практичне значення отриманих результатів.** Запропоновано азобарвник КАН в якості редокс-реагенту для спектрофотометричного визначення  $V(V)$  і  $Se(VI)$  в природних і промислових об'єктах. Встановлено, що визначенню  $V(V)$  і  $Se(VI)$  не заважають елементи, що містяться в харчових продуктах, лікарських травах, полівітамінних комплексах, водах різних категорій, а саме – K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Cu, Mo, Ni, Ti, W, Zn, F, I, Mn, Cr, Co.

Виявлені аналітичні форми в редокс-системах «М–КАН» покладені в основу нових спектрофотометричних методик визначення ванадію та селену в харчових продуктах рослинного походження (квасоля, овес, пшениця, горох, гречка; горіх бразильський, гриб білий (суха маса), м'якоть кокосу (стружка), лікарських травах (пижмо – квітки), кореневища валеріани) і фармацевтичному препараті (полівітамінний комплекс VITRUM Century). Запропоновані методики, які володіють високою селективністю до  $V(V)$  і  $Se(VI)$  з КАН та надають можливість їх визначення з одного аналітичного зразка без відокремлення інших елементів. Правильність розроблених методик підтверджена методом «введено–знайдено» та незалежним методом – атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

Запропоновані методики захищені патентами України на корисну модель і відрізняються від раніше відомих простотою виконання, експресністю, високою селективністю і економічною привабливістю.

Розроблені методики спектрофотометричного визначення ванадію з КАН в питних водах впроваджено в роботу Центральної хіміко-бактеріологічної лабораторії ТОВ «ІНФОКС», філія «Інфоксводоканал», м. Одеса (підтверджено актом впровадження). Окремі матеріали дисертаційної роботи введені в навчальний процес кафедри аналітичної хімії хімічного факультету ОНУ імені І.І. Мечникова при вивченні спецкурсів: «Органічні реагенти в аналізі» та «Комплексні сполуки в аналітичній хімії».

**Особистий внесок здобувача.** Пошук і аналіз літературних даних за темою дисертації, проведення основного обсягу експериментальних досліджень, отримання наукових результатів та їх математичної обробки виконані автором самостійно. Постановка мети і завдань дослідження, а також аналіз, узагальнення отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н., доц. Чеботарьов О.М. Автор вдячна к.х.н. Єфімовій І.С. за допомогу в апробації і впровадженні нових аналітичних форм ванадію (V) і селену (VI) з КАН в практику хімічного аналізу реальних об'єктів, а також к.х.н. Снігуру Д.В. та аспіранту Плюті К.В. за участь у вольтамперометричних дослідженнях.

**Апробація роботи.** Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на конференціях «Хімічні Каразінські читання – 2010» (Харків, 2010); XI, XIII, XV, XVIII Всеукраїнських конференціях студентів та

аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2010, 2012, 2014, 2017); Річній Сесії наук Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Гурзуф, Крим, 2010, 2012); XXV Міжнародній Чугаєвській конференції з координаційної хімії (Суздаль, 2011); XVIII Всеукраїнській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Харків, 2011); Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічні проблеми Чорного моря» (Одеса, 2011); III науково-практичному семінарі студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», (Львів, 2012); XIV Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 2013); Науковій конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 2013); Міжнародній науково-практичній конференції «Мікроелементи в медицині, ветеринарії, харчуванні: перспективи співробітництва та розвитку» (Одеса, 2014); XIX Всеукраїнській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Одеса, 2014); 7<sup>th</sup> Black Sea Basin Conference on analytical chemistry (Varna, 2015); Наукових конференціях професорсько-викладацького складу і наукових співробітників ОНУ імені І.І. Мечникова (Одеса, 2010, 2011).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 27 наукових робіт, з яких 7 статей у наукових фахових виданнях, отримано 2 патенти України на корисну модель, 18 матеріалів і тез доповідей на міжнародних і регіональних конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, який включає 219 найменувань і 6 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 145 сторінок, у тому числі основний текст – 114 сторінок. Робота містить 34 рисунки, 4 схеми і 15 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

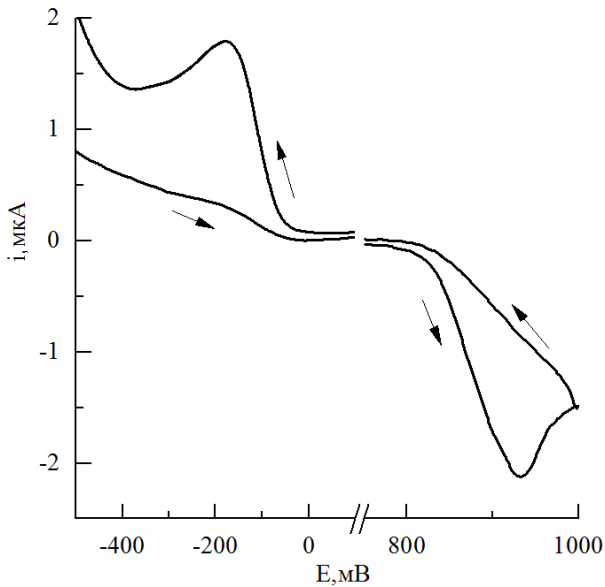
У **першому розділі** представлено огляд літератури, в якому вивчено літературні відомості щодо існування різновалентних форм іонів ванадію та селену. Узагальнено дані про їх спектрофотометричне визначення з використанням ОР різних класів.

У **другому розділі** описані умови та основні етапи експериментальних досліджень, охарактеризовано обладнання та апаратура, які використані у роботі, наведені вихідні речовини та методики приготування їх розчинів.

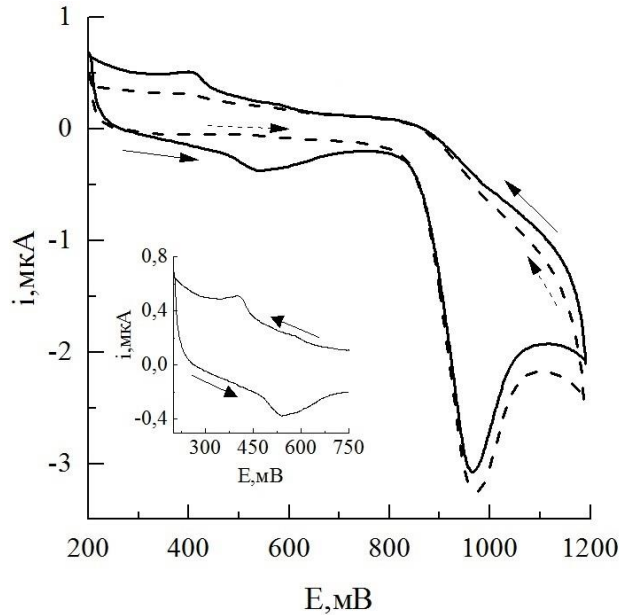
У **третьому розділі** розглянуто особливості редокс-поведінки КАН та його окисно-відновної взаємодії з іонами V(V) і Se(VI). Окреме вольтамперометричне дослідження редокс-властивостей КАН в широкому діапазоні значень рН на поверхні ВПЕ використано для опису і

теоретичного обґрунтування механізму його взаємодії з іонами V(V) і Se(VI) в розчинах.

На рис. 1 представлено циклічну вольтамперограму для КАН на поверхні ВПЕ (рН 2), на якій зафіксовано по одному піку з потенціалами окиснення (935 мВ) і відновлення (-170 мВ). Зі збільшенням швидкості розгортки інтенсивність піку зростає, а потенціал піку змінюється тільки для піку окиснення КАН.



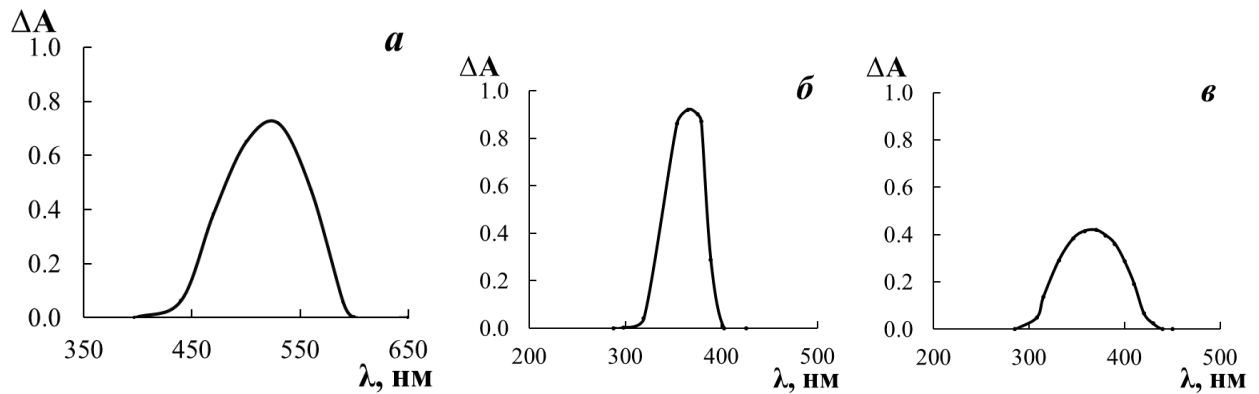
**Рис. 1.** Циклічна вольтамперограма розчину КАН при рН 2; швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с;  $C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.



**Рис. 2.** Циклічні вольтамперограми КАН: при першому скануванні (пунктирна лінія) і скануванні після накопичення (суцільна лінія), рН 2;  $C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; швидкість розгортки потенціалу 300 мВ/с.

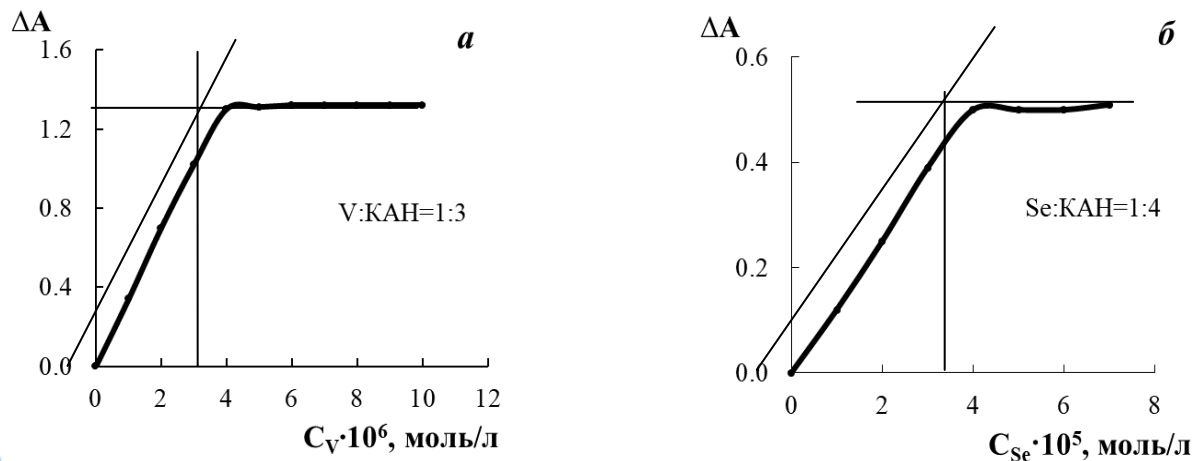
Слід зазначити, що при накопиченні продуктів окиснення КАН в електродному просторі і накладенні на електрод зовнішнього потенціалу вище потенціалу окиснення з подальшою розгорткою потенціалу спостерігаються нові піки окиснення і відновлення при потенціалах 405 і 536 мВ відповідно (рис. 2). Нові піки окиснення і відновлення порівняні за інтенсивністю, проте різниця потенціалів піків окиснення і відновлення ( $\Delta E = 131$  мВ) більше теоретичного значення ( $59/n$  мВ), що вказує на квазіоборотність процесу.

Враховуючи вищевикладене, в подальшому досліджено взаємодія V(V) та Se(VI) з КАН у водному розчині. Встановлено, що максимальне світлопоглинання в системах «V(V)–КАН» і «Se(VI)–КАН» спостерігається при  $pH_{opt}$  0 (0,5 М  $H_2SO_4$ ) і  $pH_{opt}$  -0,5 (2,5 М  $H_2SO_4$ ) відповідно. Виявлено, що значне прискорення процесів (до 10 хв.) можливе при нагріванні реакційних систем до  $\sim 80$  °С. Встановлено, що для стабілізації продуктів взаємодії у розчині необхідно введення 25 об.% етанолу.



**Рис. 3.** Електронні спектри світлопоглинання розчину КАН (а) та продуктів його взаємодії з V(V) (б) та з Se(VI) (в) у водно-етанольному середовищі.  $C_M = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{KAN} = 3 \cdot 10^{-5} \div 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 0,5 ÷ 2,5 М  $H_2SO_4$ .

На рис. 3 наведені електронні спектри поглинання КАН (рис.3а,  $\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм) та продуктів його взаємодії з V(V) і Se(VI), які у водно-етанольному середовищі характеризуються максимумами поглинання при 365 (рис.3б) і 370 нм (рис.3в) відповідно. Значний гіпсохромний зсув (165 та 160 нм) щодо смуги поглинання КАН безумовно є свідченням порушення спряження в хромофорній системі реагенту внаслідок окислення. При цьому інтенсивна широка смуга поглинання реагенту 530 нм зникає. Внаслідок редокс-взаємодії іони V(V) і Se(VI) відновлюються, а КАН окислюється до азоксисполуки з подальшим зв'язуванням в комплексні сполуки, склад яких встановлено методами насичення (рис. 4), ізомольярних серій та зсуву рівноваги.



**Рис. 4.** Встановлення стехіометрії взаємодії в системах: а – «V(V)–КАН»,  $C_{KAN} = 1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda = 365$  нм; б – «Se(VI)–КАН»,  $C_{KAN} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda = 370$  нм.

Як видно з рис. 4 а,б, точки перегинів на кривих насичення свідчать про стехіометричне співвідношення реагуючих компонентів в системі V(V):КАН = 1:3 та Se(VI):КАН = 1:4.

За сукупністю результатів вольтамперометричних та спектрофотометричних досліджень, а також приймаючи до уваги властивості і стан ванадію та селену у розчинах можна дійти висновку, що взаємодія в



системах «V(V)–КАН» і «Se(VI)–КАН» відбувається в декілька стадій, основними з яких є окиснення КАН іонами елементів у вищих ступенях окиснення та комплексоутворення іонів V(III) та Se(IV) з продуктом окиснення КАН (КАОН). Оптимальні умови взаємодії V(V) і Se(VI) з КАН та відповідні значення розрахованих молярних коефіцієнтів світлопоглинання аналітичних форм узагальнено в табл.1.

Таблиця 1

Хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії  
в водно-етанольному розчині

Аналітична форма	pH <sub>опт</sub>	Стехіометрія M:R	t <sub>опт</sub> , °C	λ <sub>макс</sub> , нм	ε <sub>λ</sub>	C <sub>min</sub> , мкг/мл	Лінійність ГГ, мкг/мл
V(III)·КАОН	0 (0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1:3	80	365	16000	0,26	0,26÷1,79
Se(IV)·КАОН	-0,5 (2,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1:4	80	370	10000	1,58	1,58÷12,64

Особливу увагу необхідно приділити впливу низки іонів елементів, які також реагують з КАН за механізмом окиснення-відновлення і, як правило, супроводжують ванадій і селен в багатьох природних і промислових об'єктах. Насамперед, це стосується іонів Mn(VII) і Cr(VI) у зв'язку з величиною їх ОБП ( $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ В}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ В}$ ). Методом спектрофотометрії вивчено вибірковість редокс-реагенту КАН до V(V), Se(VI) в присутності Mn(VII), Cr(VI) і навпаки. З урахуванням величин pH<sub>опт</sub> та значень температури, характерних для кожного іону, створювали реакційні системи типу «M<sub>1</sub>–M<sub>2</sub>–КАН», де M<sub>1</sub> – цільовий (основний) іон, M<sub>2</sub> – супутній іон з ряду V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI), шляхом послідовного змішування їх кратних мольних співвідношень (M<sub>1</sub>:M<sub>2</sub>=1:1; 1:2; 1:5; 1:10; 1:50; 1:100; 1:200; 1:500). За результатами спектрофотометричних досліджень встановлені оптимальні умови і кратні співвідношення M<sub>1</sub>:M<sub>2</sub>, при яких визначенню M<sub>1</sub> не заважають M<sub>2</sub> (табл. 2).

З табл. 2 випливає, що в редокс-системі I при кислотності середовища pH 2.0 присутність 5-кратного надлишку V(V) не впливає на визначення Mn(VII), а в системі II — при 100-кратному надлишку Se(VI). У той же час визначення як V(V), так і Se(VI) можливо при 50-кратному надлишку Mn(VII) і практично близьких параметрах реакцій. Встановлено, що при оптимальних умовах взаємодії з КАН (pH 2.0, t<sub>опт</sub> = 80 °C) в спектрах системи III присутні два максимуми світлопоглинання, характерні для аналітичних форм мангану (λ<sub>макс</sub> = 380 нм) і хрому (λ<sub>макс</sub> = 620 нм). Відмічено можливість одночасного визначення іонів Mn(VII) і Cr(VI) з однієї проби, в ході якого визначенню Mn(VII) не заважає 200-кратний надлишок Cr(VI), а Cr(VI) – 150-кратний надлишок Mn(VII). При 20 °C і pH 2,0 на визначення Mn(VII) не впливає 100-кратний надлишок Cr(VI).

Таблиця 2

Спектрофотометричне дослідження селективності КАН  
до ванадію, селену, мангану, хрому

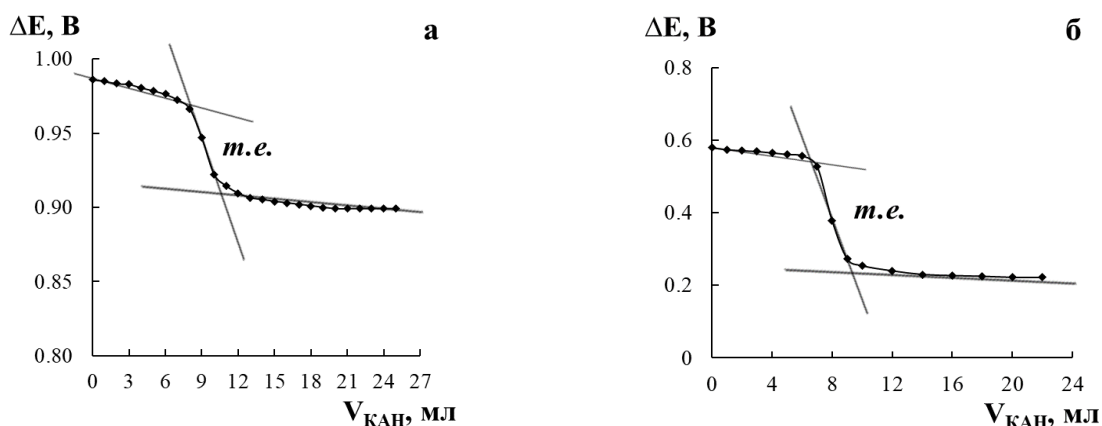
№ п/п	Система	Змінні параметри		Значення відношення концентрацій $M_1:M_2$
		$pH_{\text{опт}}$	$t_{\text{опт}} \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$	
I	V(V)–Mn(VII)–КАН	0.0	80	V(V):Mn(VII) = 1:50
		2.0	20	Mn(VII):V(V) = 1:5
II	Se(VI)–Mn(VII)–КАН	-0.5	80	Se(VI):Mn(VII) = 1:50
		2.0	20	Mn(VII):Se(VI) = 1:100
III	Cr(VI)–Mn(VII)–КАН	2.0	80	Mn(VII):Cr(VI) = 1:200 Cr(VI):Mn(VII) = 1:150
		2.0	20	Mn(VII):Cr(VI) = 1:100
IV	Cr(VI)–Se(VI)–КАН	2.0	80	Cr(VI):Se(VI) = 1:50
		-0.5	80	Se(VI):Cr(VI) = 1:50
V	Se(VI)–V(V)–КАН	-0.5	80	Se(VI):V(V) = 1:100
		0.0	80	V(V):Se(VI) = 1:50
VI	V(V)–Cr(VI)–КАН	0.0	80	V(V):Cr(VI) = 1:500
		2.,0	80	Cr(VI):V(V) = 1:10

Для системи **IV** встановлено взаємний вплив на рівні 50-кратних надлишків при власних значеннях  $pH_{\text{опт}}$ , а саме Cr(VI) –  $pH$  2,0 та Se(VI) –  $pH$  (-0.5  $\approx$  2.5 М  $H_2SO_4$ ). В системах **V** і **VI** при оптимальних умовах взаємодії V(V) ( $pH$  0.0  $\approx$  0.5 М  $H_2SO_4$ ;  $t_{\text{опт}}$  = 80  $^\circ\text{C}$ ) його визначенню не заважає 50-кратний надлишок Se(VI) і 500-кратний надлишок Cr(VI). У разі зміни величини  $pH$  (-0.5 або 2.0), характерних для реакцій Se(VI) і Cr(VI), і фіксованої величини  $t_{\text{опт}}$  на їх визначення не впливає 100-кратні і 10-кратні надлишки V(V) відповідно, що пояснюється помітними відмінностями в  $pH_{\text{опт}}$  КАН з Cr(VI) і Se(VI).

**Четвертий розділ** присвячено оцінці взаємовпливу вищезгаданих іонів металів на їх окисно-відновну активність при спільній присутності за участю єдиного редокс-реагенту – КАН, з використанням методу редокс-метричного титрування.

Відомо, що зміна ОВП характеризує відносну силу реагуючих компонентів редокс-системи: іону М – сильного окисника і КАН – відносно слабкого відновника. Титрування розчинів проводили за умов, оптимальних для кожного з іонів, шляхом поступового додавання водного розчину КАН з безперервним фіксуванням зміни величини ОВП (рис.5).

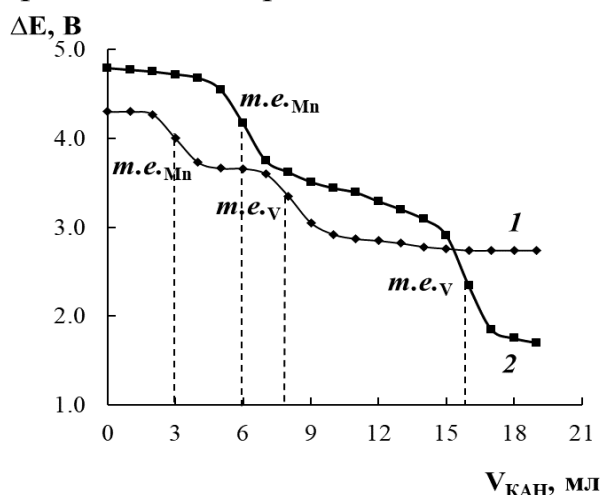
Відзначене зниження потенціалу реакційних систем з помітним стрибком величини потенціалу і виразною точкою еквівалентності (*m.e.*) підтверджує окисно-відновний механізм взаємодії.



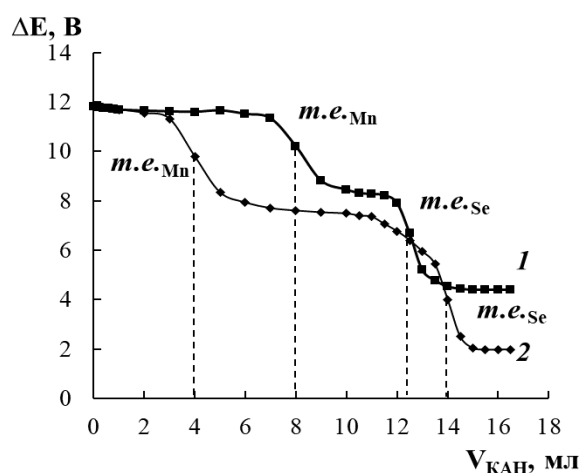
**Рис. 5.** Криві редокс-метричного титрування іонів металів водним розчином КАН: **а**– $V(V)$  ( $V_a = 3$  мл); **б**– $Se(VI)$  ( $V_a = 2$  мл);  $C_M = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 80$  °С.

На кривих титрування (рис. 5а,б) виявлено стрибок з *m.e.* при співвідношенні 1:3 і 1:4, що узгоджується із результатами спектрофотометричних досліджень. В свою чергу, помітне зниження величини ОВП в хімічних системах на 0.90 та 0.36 В відповідно дає підставу стверджувати, що утворенню аналітичної форми передуює окисно-відновна взаємодія компонентів системи.

В подальшому проведено дослідження та аналіз окисно-відновних особливостей взаємодії  $V(V)$ ,  $Se(VI)$  з КАН в присутності інших іонів металів, що здатні до взаємодії з КАН. Для оцінки зміни величини ОВП в подвійних системах і реакційної здатності по відношенню до КАН одного з іонів металів при різних кратних мольних співвідношеннях іншого створювали системи типу « $M_1:M_2$ » = 1:1; 5:1; 1:5; 10:1; 1:10, де  $M$  –  $V(V)$ ,  $Se(VI)$ ,  $Mn(VII)$  при значеннях рН, оптимальних для одного з іонів системи, і однаковій температурі 20 °С, а відповідні криві титрування представлені на рис. 6 та 7.



**Рис. 6.** Редокс-метричне титрування системи « $Mn(VII)-V(V)$ » водним розчином КАН при 0,5 М  $H_2SO_4$ : 1– $Mn:V=1:5$ , 2– $Mn:V=1:10$ ,  $C_M = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.



**Рис. 7.** Редокс-метричне титрування системи « $Mn(VII)-Se(VI)$ » водним розчином КАН при 2,5 М  $H_2SO_4$ : 1– $Mn:Se=1:5$ , 2– $Mn:Se=1:10$ ,  $C_M = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Вид кривих титрування свідчить про активуючу дію  $\text{Mn(VII)}$  на окисно-відновну здатність  $\text{M}_2$ , яка проявляється в наявності двох *т.е.* на кривих титрування, перша з яких (*т.е.*  $\text{M}_1$ ) віднесена нами до взаємодії  $\text{Mn(VII)}$  з  $\text{КАН}$ , а друга (*т.е.*  $\text{M}_2$ ) – до взаємодії останнього з  $\text{M}_2$ . Причому активуюча здатність  $\text{Mn(VII)}$ , який має найбільший ОВП у порівнянні з  $\text{V(V)}$  і  $\text{Se(VI)}$ , проявляється за кімнатної температури при помітному його надлишку (5:1; 10:1) по відношенню до останніх. Таким чином, вирішальними і важливими факторами, що впливають на взаємодію в системах « $\text{M}_1\text{--M}_2\text{--КАН}$ », становлять величини ОВП і кислотність середовища.

У **п'ятому розділі** викладено результати використання нових аналітичних форм для розробки методик спектрофотометричного визначення  $\text{V(V)}$  і  $\text{Se(VI)}$  в складних об'єктах різної природи, які не потребують стадій маскування або відділення супутніх елементів. В реальних об'єктах дослідженні елементи можуть одночасно перебувати в різних ступенях окиснення, тому виникає необхідність попереднього переведу нижчих ступенів окиснення до вищих, що в свою чергу дозволяє визначати загальний вміст співіснуючих окисно-відновних форм одного і того ж металу. Причому більшість іонів макрооснови, характерних для багатокомпонентних об'єктів, не вступають у взаємодію з  $\text{КАН}$  у зв'язку з невеликим значенням ОВП їх редокс-пар, що і визначає селективність взаємодії  $\text{КАН}$  з  $\text{V(V)}$  і  $\text{Se(VI)}$ .

Відомо, що визначення цільових іонів  $\text{M}$  в реальних об'єктах лімітується часом, що витрачається на пробопідготовку. В роботі оптимізовано і удосконалено методики пробопідготовки з урахуванням присутності, окрім  $\text{V(V)}$  і  $\text{Se(VI)}$ , супутніх макро- і мікрокомпонентів. Для пробопідготовки ванадійвмісних об'єктів використовували метод сухого озолення з подальшим розчиненням твердого окисного залишку у суміші мінеральних кислот, таких як  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3),  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$  (2:1:1) (об'єм і компоненти суміші відрізнялись для кожного об'єкту аналізу в залежності від хімічного складу). У випадку підготовки проби для визначення селену застосовували метод мокрого озолення у зв'язку з його летючістю при температурі вище 110 °C. Пробу кип'ятили в суміші мінеральних кислот  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$  (2:1:1), яку додавали порціями, до повного розчинення. Слід зауважити, що при розкладанні таких об'єктів, як горіх бразильський, стружка кокосу та квіти піжмо, які містять велику кількість природних жирів, необхідно провести їх попереднє екстракційне вилучення.

Результати апробації запропонованих спектрофотометричних методик для визначення  $\text{V(V)}$  (табл. 3) і  $\text{Se(VI)}$  (табл. 4) в харчових продуктах та полівітамінному комплексі свідчать, що присутність іонів –  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{I}$ , а також  $\text{V}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ , які входять до складу зазначених об'єктів, не заважають визначенню цільового іону з  $\text{КАН}$  і не впливають на правильність отриманих результатів.

Таблиця 3

Результати спектрофотометричного визначення ванадію в харчових продуктах і полівітамінному комплексі (n=5, P=0.95)

Об'єкт аналізу (вміст V, мкг/100 г)	Супутні іони	Введено, мкг	Знайдено, мкг/100 г	S <sub>r</sub> , %
Квасоля (190 – 300)	K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, <b>Mn</b> , Cl, Al, B, Fe, Co, Cu, Mo, Ni, Ti, Zn, <b>Cr</b> , F	-	202 ± 15	6.1
		50	251 ± 12	3.9
Овес (200 – 290)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, <b>Mn</b> , S, F, Cl, Al, B, I, Co, Cu, Mo, Ni, Sn, Ti, F, <b>Cr</b> , Sr, <b>Se</b> , Zn, Zr	-	212 ± 16	5.9
		50	260 ± 11	3.3
Пшениця (150 – 200)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, <b>Mn</b> , S, F, Cl, Al, I, Co, Cu, Mo, <b>Se</b> , Ni, Ti, F, <b>Cr</b> , Sr, Zn	-	152 ± 10	5.4
		50	204 ± 12	4.6
Горох (18,6 – 150)	K, Ca, Mg, Na, P, Fe, <b>Mn</b> , Al, B, Co, Cu, Mo, Ni, Sn, Sr Ti, Zn, <b>Cr</b> , Zr, <b>Se</b> , F, I	-	134 ± 2	1.1
		50	185 ± 10	4.5
Гречка (53 – 170)	K, Ca, Mg, Na, <b>Mn</b> , P, Fe B, Co, Cu, Ni, Sr, Ti, Zn, <b>Cr</b> , Zr, I, F	-	83 ± 1	1.2
		50	131 ± 3	2.0
Полівітаміни VITRUM Century (10 мкг/1 табл)	Ca, Cu, P, Fe, Na, Mg, Zn, Mo, Ni, K, I, Cl, <b>Mn</b> , <b>Se</b> , <b>Cr</b>	-	9.6± 0,3	2.4
		5	14.2 ± 0.5	2.9

Таблиця 4

Результати спектрофотометричного визначення селену в харчових продуктах і полівітамінному комплексі (n=5, P=0,95)

Об'єкт аналізу (вміст Se, мкг/100 г)	Супутні іони	Введено, мкг	Знайдено, мкг/100 г	S <sub>r</sub> , %
Горіх бразильський (1300–2000)	K, Ca, Mg, <b>Mn</b> , Na, Cl, P, Fe, I, Cu, Zn, F	-	1406±124	7.1
		100	1553±112	5.8
Гриб білий (суха маса) (50–140)	K, Ca, Mg, <b>Mn</b> , Na, P, Fe, Co, F, Zn	-	132±7	5.1
		50	185±8	3.3
М'якоть кокосу (стружка) (10–16)	K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, <b>Mn</b> , Fe, I, Cu, Zn, F	-	14.5±1.0	5.7
		5	19.8±1.1	4.4
Пижмо (квіти) (6–8.5)	K, Ca, Fe, Mg, <b>Mn</b> , Cu, Zn, Co, Al, Ni, B	-	7.3±0.2	2.7
		5	12.5±0.5	3.5
Валеріана (кореневища) (2.89)	K, Ca, Mg, <b>Mn</b> , Fe, Co, Cu, Zn, <b>V</b> , Al, Ba, Ni, Sr, <b>Cr</b> , Pb, B	-	2.6±0.1	1.7
		5	7.8±0.4	4.1
Полівітаміни VITRUM Century (20 мкг/1 табл)	Ca, Cu, P, Fe, <b>Mn</b> , Na, Mg, Zn, <b>Cr</b> , Mo, <b>V</b> , Ni, K, I, Cl	-	18.2±0.6	2.8
		10	28.7±1.1	3.1

Відомо, що незважаючи на біологічну цінність як есенціальних елементів, при підвищених концентраціях іони ванадію та селену можуть негативно впливати на живі організми в різній мірі, тому контроль над їх

вмістом в продуктах рослинного походження є вкрай необхідним. В подальшому розроблені методики спектрофотометричного визначення мікрокількостей V(V) і Se(VI), при спільній присутності в рослинних об'єктах. Вихідні проби аналізованих об'єктів піддавали мокрій мінералізації і в отриманому аналітичному зразку визначали V і Se з урахуванням оптимальних умов взаємодії з КАН без попереднього їх розділення і відділення елементів макрооснови. Результати спектрофотометричного визначення наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Результати спектрофотометричного визначення ванадію та селену в рослинних об'єктах (n=3, P=0.95)

Визначуваний компонент	Об'єкт (вміст M, мкг/100 г)	Знайдено $x \pm \Delta x$ , мкг/мл	Sr, %
V(V)	Овес (200-290)	$212.4 \pm 15.6^*$	
		$210.2 \pm 8.4^{**}$	3.2
	Пшениця (150-200)	$152.0 \pm 11.3^*$	6.0
		$151.8 \pm 8.3^{**}$	4.4
Se(VI)	Овес (20-25)	$21.6 \pm 1.8^*$	6.7
		$20.8 \pm 0.9^{**}$	3.5
	Пшениця (10-20)	$10.9 \pm 0.9^*$	6.3
		$10.7 \pm 0.5^{**}$	4.0

\* – знайдено за градувальним графіком; \*\* – знайдено атомно-абсорбційним методом

В цілому, розроблені методики характеризуються задовільною відтворюваністю, правильністю результатів, а також не вимагають складного устаткування. З огляду на вищесказане, широкодоступний азореагент КАН може бути використаний в якості єдиного органічного редокс-реагенту для спектрофотометричного визначення ряду металів в їх вищих ступенях окиснення при спільній присутності в досить широкому діапазоні концентрацій.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі узагальнено результати дослідження особливостей редокс-поведінки азобарвника кармоазину та його взаємодії з іонами металів у вищих ступенях окиснення, на основі яких запропоновано нові аналітичні форми для селективного спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI) в харчових продуктах рослинного походження, лікарських травах і полівітамінному комплексі.

1. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що для кармоазину спостерігаються піки окиснення (935 мВ) і відновлення (-170 мВ), а струми мають адсорбційну природу. Показано, що процес окиснення і відновлення кармоазину при швидкості більше 100 мВ/с лімітується кінетикою передачі електрону з поверхні електроду. Запропоновано ймовірну схему редокс-перетворення кармоазину у розчині.

2. Встановлені умови утворення та визначено хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі продуктів взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з кармоazīном у водно-етанольних розчинах відповідно: V:R = 1:3; 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм;  $\epsilon_{365} = 1.6 \cdot 10^4$ ;  $C_{\text{мін}} = 0.26$  мкг/мл та Se:R = 1:4; 2.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\lambda_{\text{макс}} = 370$  нм;  $\epsilon_{370} = 1.0 \cdot 10^4$ ;  $C_{\text{мін}} = 1.58$  мкг/мл).

3. Методом редокс-метричного титрування досліджено особливості взаємодії іонів полівалентних елементів з кармоazīном. Виявлено активуючу дію іонів Mn(VII) на взаємодію іонів V(V) і Se(VI) з кармоazīном при оптимальних умовах кислотності середовища, характерних для кожного іона окремо, що дозволяє проводити їх визначення за кімнатної температури, та показано, що важливими факторами, які впливають на взаємодію в системах «M<sub>1</sub>–M<sub>2</sub>–КАН», є величини окисно-відновного потенціалу хімічної системи та кислотність середовища.

4. На основі продуктів взаємодії ванадію (V) та селену (VI) з кармоazīном запропоновані нові аналітичні форми, розроблено прості і експресні спектрофотометричні методики їх визначення. Показано, що використання органічного редокс-реагенту кармоazīну дозволяє визначати ванадій (V) (0.26-1.79 мкг/мл) та селен (VI) (1.58-12.64 мкг/мл) в присутності полівалентних іонів металів та супутніх іонів металів, що формують макро- і мікросклад об'єктів аналізу.

5. Проведено успішну апробацію розроблених методик спектрофотометричного визначення ванадію (V) та селену (VI) з кармоazīном в деяких продуктах харчування рослинного походження, лікарських травах і полівітамінному комплексі.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### - *праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфо нафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органических растворах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2012. – Т.78, № 3. – С. 25-30. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
2. Чеботарев А.Н. Окислительно-восстановительные особенности реакций комплексообразования Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) с кармоazīном / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Вестник ОНУ имени И.И. Мечникова, Химия. – 2012. – Т. 17, Вып. 4(44). – С. 61-69. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
3. Чеботарев А.Н. Комплексообразование селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтолом-1 в растворах / Чеботарев А.Н.,

**Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 85-90. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

4. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с использованием 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Захария А.Н. // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 40-44. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

5. Чеботарев А.Н. Кармоазин как единый редокс-реагент для спектрофотометрического определения Mn, Cr, Se и V в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Снигур Д.В., Полищук А.А. // Хим. и техн. воды. – 2015. Т. 37, №.4 – С.319-330. (Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

6. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение селена в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с использованием 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Известия ВУЗов. – 2015. Т. 58, № 8. – С.25-28. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

7. Чеботарев А.Н. Вольтамперометрическое поведение кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабoшвиль Е.В.**, Бевзюк, Е.В., Снигур Д.В. // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.5-6 (109). – С. 26-30. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

**- праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

8. Чеботарев А.Н. 4-Сульфo-2(4'-сульфонафталин-1'-азo)нафтол-1 — новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // «Хімічні Каразінські читання – 2010», 19-22 квітня 2010.: тез. доп.-м. Харків, 2010. – С. 85-86. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

9. **Рабoшвиль Е.В.** 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азo)нафтол-1 – новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения ванадия (V) / **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Чеботарев А.Н. // XI Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 19-21 травня 2010: тез. доп. – Київ, 2010. – С. 183. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні*



*експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

10. Чеботарев А.Н. Комплексообразование в редокс-системах «металл-кармоазин» (металл – Se(VI), V(V)) и их химико-аналитические характеристики / Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., **Рабошвиль Е.В.**, Горовенко С.М. // Річна Сесія наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 17-23 травня 2010: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2010. – С. 41. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

11. Чеботарев А.Н. Особенности комплексообразования ионов ванадия (V) и селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, 6-11 июня, 2011.: тез. докл. – Суздаль, 2011. – С. 290. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

12. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органическом растворах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XVIII Всеукраинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых, 27 июня – 1 июля, 2011.: тез. докл. – Харьков, 2011. – С.111. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

13. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Дергелева В.А., Керлан Н.В. // Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря», 27-28 жовтня 2011.: доп. та статті. – Одеса, 2011. – С. 212-215. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

14. **Рабошвиль Е.В.** Пробоподготовка пищевых продуктов при спектрофотометрическом определении ванадия / **Рабошвиль Е.В.**, Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Керлан Н.В. // Тринадцята всеукраїнська конф. студ. та асп. «Сучасні проблеми хімії», 25-27 квітня 2012.: тез. доп. – Київ, 2012. – С. 167. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

15. Чеботарев А.Н. Новые аналитические формы спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Тези доп. Річної Сесії наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 3-10 червня 2012.: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2012. – С. 120. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні*

*експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

**16. Рабошвіль К.В.** Особливості редокс-метричної поведінки ванадію та селену при взаємодії з кармоазіном у присутності мангану / **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С., Кущинська Т.М., Чеботарьов О.М. // III наук.-практ. семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 3-5 жовтня 2012.: тез. доп. – Львів, 2012 – С. 28-29. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

**17. Чеботарев А.Н.** Спектрофотометрическое определение марганца, хрома, селена и ванадия в природных и сточных водах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // II Международная научно-практическая конференция «Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и перспективы» Сборник докл.: 1-5 октября 2012. – С. 179-184. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

**18. Чеботарев А.Н.** Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в пищевых продуктах и лекарственных препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Сьома Всеукр. наук. конф. студ., аспір. і мол. учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 11-14 березня 2013.: тез. доп. – Донецьк, 2013. – С. 47. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

**19. Рабошвиль Е.В.** Спектрофотометрическое определение ванадия в фасоли / **Рабошвиль Е.В.**, Чеботарев А.Н. // XIV Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013.: тез. доп. – Київ, 2013. – С. 236. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

**20. Чеботарьов О.М.** Визначення селену в об'єктах різної природи / Чеботарьов О.М., **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С. // XIV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013», 26-29 червня 2013.: тез. доп. – Львів, 2013. – С. У47. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

**21. Чеботарев А.Н.** Спектрофотометрическое определение ванадия, селена, марганца и хрома в их высших степенях окисления в растительных объектах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, 16-20 вересня 2013.: тези доп. – Донецьк, 2013. – С. 196. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

22. **Рабoшвиль Е.В.** Спектрофотометричне визначення мангану, хрому, селену і ванадію з використанням кармоазіна у водах різних категорій / **Рабoшвиль К.В.**, Єфімова І.С., Кабакова К.О. // Наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічної проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 28-29 листопада 2013.: збірник праць – Київ, 2013. – С. 66-68. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

23. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена и марганца с кармоазином в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Снигур Д.В., Ефімова І.С. // Матеріали міжнародної науч.-практ. конф. «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании: перспективы сотрудничества и развития» 24-26 сентября, 2014.: сборник тез. и докл. – Одесса, 2014. – С. 295-298. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

24. Aleksander Chebotaryov. Spectrofotometry determination of Manganese (Mn), Chrome (Cr), Selenium (Se) and Vanadium (V) in plant materials / Aleksander Chebotaryov, **Ekaterina Raboshvil**, Aleksander Zacharia, Irina Efimova // 7<sup>th</sup> Black Sea Basin Conference on analytical chemistry 10-15 September, 2015: abstracts and programme. – Varna, 2015. – P.76. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

25. Чеботарев А.Н. Кармоазин – селективный редокс-реагент для определения металлов в высших степенях окисления / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефімова І.С., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Київська конф. з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» 18-21 жовтня, 2017: тези доп. – Київ, 2017. – С. 16. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

**- праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

26. Пат. України на корисну модель №59311. G01N 21/78. Спосіб селективного та експресного визначення концентрацій ванадію (V) / Чеботарьов О.М., **Рабoшвиль К.В.**, Єфімова І.С., заявл. 10.05.2011; Бюл. №9. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень і підготовці патенту до друку.*

27. Пат. України на корисну модель № 75016. МПК G01N 21/78. Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI) / Чеботарьов О.М., **Рабoшвиль К.В.**, Єфімова І.С. заявл. 26.11.2012; Бюл. №22. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень і підготовці патенту до друку.*

## АНОТАЦІЯ

**Рабошвіль К.В. Нові аналітичні форми для спектрофотометричного визначення ванадію (V) та селену (VI) на основі їх комплексів з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», Ужгород, 2020.

Роботу присвячено дослідженню особливостей редокс-поведінки азобарвника кармоазину та його взаємодії з іонами металів у вищих ступенях окиснення, на основі яких запропоновано нові аналітичні форми для селективного спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI) в складних об'єктах різного походження. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що для кармоазину спостерігаються піки окиснення і відновлення при 0.935 В і 0.170 В відповідно, а струми – мають адсорбційну природу. Визначені хіміко-аналітичні характеристики комплексів у водно-етанольних розчинах: V(V):КАН = 1:3, ( $\text{pH}_{\text{комп}} 0$  (0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм;  $\epsilon_{\text{макс}} = 1.6 \cdot 10^4$ ,  $K_{\text{ст}} \approx 10^9$ , заряд комплексу (-6),  $C_{\text{мін}} = 0.26$  мкг/мл); Se(VI):КАН = 1:4 ( $\text{pH}_{\text{комп}} -0.5$  (2.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $\lambda_{\text{макс}} = 370$  нм;  $\epsilon_{\text{макс}} = 1.0 \cdot 10^4$ ;  $K_{\text{ст}} = 4.6 \cdot 10^3$ ; заряд комплексу (-8),  $C_{\text{мін}} = 1.58$  мкг/мл) та встановлено механізм їх утворення. Запропоновано ймовірну будову комплексних сполук після редокс-взаємодії з кармоазіном та показано вплив наявності атомів кисню в складі металу-комплексоутворювача на кінетику реакції. Виявлено активуючу дію іонів Mn(VII) на комплексоутворюючу здатність іонів V(V), Se(VI) і Cr(VI) з кармоазіном, що дозволяє проводити їх визначення за кімнатної температури. На основі комплексних сполук ванадію (V) та селену (VI) з кармоазіном запропоновані нові аналітичні форми та розроблено комплекс простих і експресних спектрофотометричних методик, які апробовано при їх визначенні в деяких продуктах харчування рослинного походження, лікарських травах і полівітамінному комплексі. Показано, що використання редокс-реагенту кармоазину дозволяє визначати ванадій (V) ( $0.26 \div 1.79$  мкг/мл) та селен (VI) ( $1.58 \div 12.64$  мкг/мл) в присутності іонів, що формують макро- і мікросклад аналізованих об'єктів, в тому числі і полівалентних іонів.

**Ключові слова:** спектрофотометрія, кармоазин, ванадій (V), селен (VI), редокс-реакції.

## АННОТАЦИЯ

**Рабошвиль Е.В. Новые аналитические формы для спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) на основе их комплексов с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет», Ужгород, 2020.

Работа посвящена исследованию особенностей редокс-поведения азокрасителя кармоазина и его взаимодействия с ионами металлов в высших степенях окисления, на основе которых предложены новые аналитические формы для селективного спектрофотометрического определения V(V) и Se(VI) в сложных объектах различного происхождения. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что для кармоазина наблюдаются пики окисления и восстановления при 0.935 В и 0.170 В соответственно, а токи имеют адсорбционную природу. Определены химико-аналитические характеристики комплексов в водно-этанольных растворах: V(V): КАН = 1:3, ( $\text{pH}_{\text{комп}} 0$  (0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм;  $\epsilon_{\text{макс}} = 1.6 \cdot 10^4$ ,  $K_{\text{уст}} \approx 10^9$ , заряд комплекса (-6),  $C_{\text{мин}} = 0.26$  мкг/мл) Se(VI):КАН = 1:4 ( $\text{pH}_{\text{комп}} -0.5$  (2.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $\lambda_{\text{макс}} = 370$  нм;  $\epsilon_{\text{макс}} = 1,0 \cdot 10^4$ ;  $K_{\text{уст}} = 4.6 \cdot 10^3$ ; заряд комплекса (-8),  $C_{\text{мин}} = 1.58$  мкг/мл) и установлен механизм их образования. Предложено вероятное строение комплексных соединений после редокс-взаимодействия с кармоaziном и показано влияние наличия атомов кислорода в составе металла-комплексообразователя на кинетику реакции. Выявлено активирующее действие ионов Mn(VII) на комплексообразующую способность ионов V(V), Se(VI) и Cr(VI) с кармоaziном, что позволяет проводить их определения при комнатной температуре. На основе комплексных соединений ванадия (V) и селена (VI) с кармоaziном предложены новые аналитические формы и разработан комплекс простых и экспрессных спектрофотометрических методик, которые апробированы при их определении в некоторых продуктах питания растительного происхождения, лекарственных травах и поливитаминном комплексе. Показано, что использование редокс-реагента кармоазина позволяет определять ванадий (V) ( $0.26 \div 1.79$  мкг/мл) и селен (VI) ( $1.58 \div 12.64$  мкг/мл) в присутствии ионов, формирующих макро- и микросостав анализируемых объектов, в том числе и поливалентных ионов.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия, кармоазин, ванадий (V), селен (VI), редокс-реакции.

## SUMMARY

**Raboshvil K.V. New analytical forms for the spectrophotometric determination of vanadium (V) and selenium (VI) based on their complexes with 4-sulfo-2 (4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1.** – Manuscript.

Dissertation for the degree of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.02 – analytical chemistry. – State Higher Educational Institution «Uzhgorod National University», Uzhhorod, 2020.

The paper is devoted to the study of the peculiarities of the oxidative behavior of the carmoazine azo dye and its interaction with metal ions in higher degrees of oxidation, on the basis of which new analytical forms for selective spectrophotometric determination of V (V) and Se (VI) in complex objects of various origin were proposed. The method of cyclic voltammetry has shown that oxidation and reduction peaks at 0.935 V and 0.170 V, respectively, are observed for carmoazine, and currents have an adsorption nature. Chemical-analytical characteristics of the complexes in water-ethanol solutions were determined: V (V): KAN = 1: 3, ( $\text{pH}_{\text{opt}}$  0,  $\lambda_{\text{max}}$  = 365 nm,  $\epsilon_{\text{max}}$  =  $1.6 \cdot 10^4$ ,  $\text{Kst} \approx 10^9$ , charge of the complex (-6),  $C_{\text{min}}$  = 0.26 mg / ml) Se (VI): KAN = 1: 4 ( $\text{pH}_{\text{opt}}$  -0.5,  $\lambda_{\text{max}}$  = 370 nm,  $\epsilon_{\text{max}}$  =  $1.0 \cdot 10^4$ ,  $\text{Kst}$  =  $4.6 \cdot 10^3$ , charge of the complex (-8),  $C_{\text{min}}$  = 1.58  $\mu\text{g/ml}$ ) and a mechanism for their formation was proposed. The probable structure of complete compounds after the redox interaction with carmoazine was proposed and the effect of the presence of oxygen atoms in the composition of the complex metal-metal ion on the kinetics of the reaction is shown. The activating action of the Mn (VII) ions on the complexing ability of the ions V (V), Se (VI) and Cr (VI) with carmoazine has been revealed, which allows them to be determined at room temperature. Based on the complex compounds of vanadium (V) and selenium (VI) with carmoazine, a new analytical form is proposed, a complex of simple and express spectrophotometric techniques has been developed, which has been tested in their determination in some food products of vegetable origin, medicinal herbs and multivitamin complex. It was shown that the use of the organic reagent of carmoazine allows the determination of vanadium (V) ( $0.26 \div 1.79 \mu\text{g/ml}$ ) and selenium (VI) ( $1.58 \div 12.64 \mu\text{g/ml}$ ) in the presence of ions forming macro- and microstructure of analyzed objects.

**Key words:** spectrophotometry, carmoazine, vanadium (V), selenium (VI), redox reactions.