

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертацію *Рабошвіль Катерини Віталіївни*
«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»,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія

Актуальність дисертаційної роботи не викликає сумнівів, оскільки однією з проблем аналітичної хімії є розроблення методик визначення полівалентних елементів з близькими хімічними властивостями в складних об'єктах. До таких елементів зокрема належать ванадій та селен, які дуже часто сумісно присутні у рослинній продукції, фармацевтичних препаратах та відіграють важливу біологічну роль у життєдіяльності живих організмів. Традиційно для вирішення цих завдань використовують органічні реагенти. Для визначення полівалентних елементів перспективним є використання окисно-відновних реакцій з подальшим комплексоутворенням, де величина окисно-відновного потенціалу обумовлює контрастність реакції. Використання спектрофотометричного методу значною спрощує процедуру визначення та робить її загальнодоступною.

Рабошвіль К.В. провела ретельний огляд літературних джерел та фахово довела перспективність 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолу-1 (кармоазіну), як реагенту для визначення іонів у вищих ступенях окиснення. З метою прискорення аналізу запропоновано використовувати фізичні методи активації взаємодії. Встановлено оптимальні умови взаємодії іонів ванадію(V) та селену(VI) з кармоазіном, вивчено вплив конкуруючих іонів, які найчастіше зустрічаються у складних зразках. Усі розроблені методики успішно апробовані на реальних об'єктах.

Зв'язок теми дисертації 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).

Оцінка змісту дисертації, її завершеності. Дисертаційна робота Рабошвіль К.В. є завершеною науковою працею і складається зі вступу, 5 розділів (огляду літератури та експериментальної частини), висновків до кожного розділу та загальних висновків, списку літературних джерел, що нараховує 219 публікацій вітчизняних та іноземних авторів, 6 додатків. Робота містить 15 таблиці та 34 рисунків. Загальний обсяг дисертації – 145

сторінок друкованого тексту, з яких додатки – 12 сторінок, список використаної літератури – 30 сторінок.

У **вступі** висвітлена актуальність розроблення методик визначення ванадію та селену, перспективність використання органічних редокс-реагентів. Чітко сформульовану мету та завдання, які слід вирішити для її досягнення. Показана необхідність проведення електрохімічних досліджень розчинів кармоазіну, вивчення взаємодії ванадію та селену з цим реагентом та наступне практичне використання одержаних результатів. Висвітлено зв'язок роботи з науковими програмами і планами, а також підтверджена апробація результатів дисертації на конференціях різного рівня та відзначений особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних джерел. Систематизовано відомості про форми існування полівалентних іонів ванадію і селену. Значна увага приділяється фізіологічній активності цих елементів, зокрема описана їхня важлива роль під час перебігу біологічних процесів та підкреслено токсичний вплив за високих концентрацій. Зібрано відомості про реакційну здатність функціональних груп різної природи з іонами ванадію різного ступеня окиснення. Описані головні особливості пробопідготовки та визначення іонів ванадію та селену з використанням відомих органічних реагентів. Зроблено висновок про доцільність використання органічних реагентів з попереднім перетворення компонентів системи внаслідок окисно-відновних реакцій. Серед розмаїття органічних реагентів автор виокремила кармоазін та здійснила тенденційний наукометричний аналіз за 2000-2019 роки щодо використання цього реагенту в аналітичній хімії.

У **другому розділі** дисертації детально описано методики приготування вихідних і робочих розчинів, коротко охарактеризовано обладнання, яке використовувалось для дослідження. Наведено оптимальні умови взаємодії ванадію та селену з кармоазіном у водних розчинах. Описано методики вольтамперометричного дослідження кармоазіна на вугільно-пастовому електроді, способи активації реакції взаємодії ванадію та селену з кармоазіном.

Третій розділ присвячений особливостям взаємодії кармоазіну з іонами ванадію (V) та селену (VI). Найперше представлено дослідження вольтамперометричної активності кармоазіну на вугільно-пастовому електроді з метою наступного використання даних для пояснення механізму взаємодії з іонами металів. Одержані результати дали можливість передбачити елементи окисно-відновний потенціал яких є достатнім щоб вступати в окисно-відновні реакції з кармоазіном в цих умовах. Проведено спектрофотометричні дослідження розчинів ванадію (V) та селену (VI) з кармоазіном. Окисно-відновний характер взаємодії підтверджено методом потенціометричного редокс-титрування. Наступним етапом роботи було встановлення складу та хіміко-аналітичних характеристик комплексних сполук V(V) та Se(IV) з кармоазіном. Одержані спектрофотометричні результати добре корелювали з результатами потенціометричного

титрування, сорбційними методами та з літературними даними, що вказує на достовірність та надійність отриманих результатів. Останній підрозділ присвячений вивченню можливості сумісного визначення ванадію та селену з використанням кармоазіну.

Взаємодія Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V) з кармаозіном методом редоксметричного титрування описана в **четвертому** розділі. Ретельне дослідження взаємодії полівалентних металів з кармоазіном дало можливість пропонувати умови їхнього сумісного визначення.

П'ятий розділ присвячений практичному застосуванню попередніх досліджень. Вміст ванадію та селену визначали в продуктах харчування (овес, пшениця, квасоля, гриби) та полівітамінному комплексі. Детально представлено головні етапи пробопідготовки ванадійвмісних та селенвмісних об'єктів. Представлено модифіковані методики з врахуванням макрокомпонентів. Показана можливість сумісного визначення Se(VI), V(V) у вівсі і пшениці. Достовірність одержаних результатів встановлювали методом введено-знайдено та співставленням з результатами атомно-абсорбційного аналізу.

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, їх новизна, достовірність та значущість.

Висновки до кожного розділу та загальні висновки є науковими, відображають зміст розділів та дисертаційної роботи, обґрунтовані на основі одержаних експериментальних даних та відомих теоретичних уявлень. **Достовірність результатів дисертації підтверджена** значним масивом одержаних експериментальних даних з використанням сучасного обладнання, інтерпретацією одержаних результатів, які проходили багаторазову перевірку у вигляді доповідей на конференціях різного рівня та рецензуванні публікацій у фахових виданнях. Розроблені методики багаторазово апробувались на складних реальних об'єктах.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в наступному:

- вперше одержано аналітичні форми ванадію (V) та селену (VI) з кармоазіном які використано для розробки спектрофотометричних методик їхнього визначення;
- вперше досліджено окисно-відновну поведінку кармоазіну на вугільно-пастовому електроді у водних розчинах;
- розроблено нові спектрофотометричні методики визначення ванадію та селену за сумісної присутності, які успішно апробовано на складних реальних об'єктах – харчових продуктах та фармацевтичних препаратах.

Практичне значення роботи не викликає сумнівів, оскільки кінцевим результатом дисертації є прості у виконанні, експресні та економічно привабливі методики визначення ванадію та селену. Розроблені методики пройшли успішну апробацію на таких складних об'єктах як овес, пшениця, квасоля, гриби, полівітамінний комплекс, горіх, кокос, пажитка, кореневища валеріани. Вони є захищені патентами України на корисну модель та впроваджені в аналітичну практику окремих хімічних лабораторій.

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях. Результати дисертаційної роботи Рабошвіль Катерини Віталіївни повністю відображені у публікаціях автора. За матеріалами дисертації опубліковано 27 наукових праць, серед яких 7 статей у наукових фахових виданнях, 2 патенти України на корисну модель і 18 тез доповідей на конференціях.

Зміст автореферату відповідає змісту дисертаційної роботи. В авторефераті відображено всі нові наукові положення та викладено значний масив отриманих результатів. Загальна характеристика роботи, її основні положення та висновки в дисертаційній роботі та авторефераті **ідентичні**. Дисертаційна робота написана літературною науковою українською мовою та містить значний масив експериментальних досліджень, а число та якість опублікованих наукових праць Рабошвіль К.В. відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук.

Зауваження та запитання до змісту дисертації.

1. Запропоновані схеми хімічних перетворень у розчинах V(V) (с.82) та Se(VI) (с.90) з кармоазіном викликають наступні запитання та побажання:

а) взаємне окиснення-відновлення V(V) з кармоазіном (с.82) або Se(VI) з цим реагентом (с.90) відбувається зі стехіометрією 1:1. Наступна стадія – комплексоутворення V(III) або SeO_3^{2-} з окисненою формою кармоазину у співвідношенні 1:3 та 1:4 відповідно. З тексту дисертації незрозуміло звідки у розчині з'являється надлишок окисненої форми реагенту.

б) куди щезають атоми кисню іону SeO_3^{2-} в процесі комплексоутворення Se(IV)?

в) знайдені константи стійкості комплексних сполук $5 \cdot 10^{14}$ для ванадію та $2 \cdot 10^{15}$ для селену на думку здобувача свідчать про їхню високу стійкість в розчині. Зважаючи на стехіометрію в комплексних сполуках 1:3 та 1:4, відповідно, таке твердження, на мою думку, надто оптимістичне.

г) чому оптична густина розчину V(V) у присутності кармоазину на рис. 3.2.1 (с.77) є меншою ніж на рис. 3.2.5 (с.80), хоча концентрація в першому випадку у 2,5 рази більша і як це співвідноситься з молярним коефіцієнтом комплексної сполуки 16000 (табл. 3.2.1, с.83).

д) практично не розглядається можлива альтернативна природа аналітичного сигналу – при λ 365 нм поглинає не комплексна сполука, а продукт окиснення кармоазину. Оптична густина таких розчинів буде залежати від концентрації окисника (V(V) або Se(VI)) та повноти перебігу відповідних редокс перетворень.

2. Зауваження та побажання до потенціометричних досліджень:

а) на окремих залежностях (рис.4.2.5 – 1, с.113; рис.6-7 автореферату) значення різниці потенціалів є неправдоподібно високими. Чи не має тут місце технічний промах?

б) точку еквівалентності для всіх редокс систем знаходили для середини стрибка титрування. Однак це справедливо лише якщо співпадає число електронів для окисника та відновника. Зрозуміло, що зі зміною природи окисника від ванадату ($n = 2$) до перманганату ($n = 5$) та біхромату ($n = 6$)

точка еквівалентності буде зміщена до окисника на відповідну частку. Необхідно було для всіх титрувань записати хімічні рівноваги.

в) в роботі часто ототожнюється поняття стандартного потенціалу з ОВП (окисно-відновним потенціалом) за конкретних умов, що є некоректно.

г) теоретично потенціал в точці еквівалентності для конкретної рівноваги – величина постійна. На практиці, унаслідок впливу відомих чинників, існують певні коливання, які рідко перевищують декілька десятків мілівольт. Однак, коли різниця потенціалів у точці еквівалентності є більша, то це, очевидно, потребує пояснення (рис.4.2.5, 4.2.7, 4.2.8).

д) яким чином встановлювали точні значення рН менше 1 та навіть від'ємні значення?

3. Перший висновок дисертаційної роботи є не зовсім коректним, як за формою (а, б), так і за змістом (в-д):

а) висновок безпосередньо не пов'язаний з темою дисертаційної роботи. Результати наведені у цьому висновку слід було об'єднати з результатами одержання нових аналітичних форм ванадію та селену;

б) експериментальні дані, на які опирається висновок описані лише у розділі 3.1 та практично не використовуються при розробленні аналітичних методик, тому не варто було робити цей висновок основним по роботі;

в) процес окиснення та відновлення кармоазину залежить від рН розчину, отже потенціали піків зміщуються зі зміною кислотності середовища. Тому у висновку, окрім чисельних значень потенціалів, слід було також вказати рН, за якого вони одержані.

г) розрахунок числа електронів для електродного редокс- перетворення кармоазину (с.74) здійснено на підставі двох взаємозаперечуючих тверджень: процес є необоротним та коефіцієнт перенесення $\alpha = 0,5$. Коефіцієнт перенесення $\alpha = 0,5$ відповідає повністю оборотному електродному процесу. З тексту дисертації незрозуміло, яким чином це вдалося поєднати.

д) дивним є твердження про передачу електрону з поверхні електроду для процесу окиснення.

4. Вивчення впливу сторонніх іонів на можливість визначення ванадію (с.83-84) та селену (с.91-92) обмежене встановленням граничних кратних співвідношень. На мою думку, слід було провести короткий аналіз одержаних результатів, зокрема:

а) яким чином 50 кратний надлишок сильного окисника Ce(IV) не впливає на досліджувані складні редокс системи;

б) визначенню ванадію та селену не заважають 2500 кратні надлишки Mn(II) , хоча на с.95-97 описано можливість визначення за аналогічним механізмом Mn(VII) . Тобто Mn(VII) відновлюється до Mn(II) і утворює комплексну сполуку з продуктом окиснення кармоазину на с.95-97, а у присутності ванадію та селену Mn^{2+} не утворює комплексу?

в) яка причина утворення комплексної сполуки з іонами V^{3+} і відсутності комплексоутворення з такими іонами як Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} навіть за величезних надлишків останніх?

5. Число значущих цифр в дисертаційній роботі наведено в доволі вільній формі. Наприклад, результати спектрофотометричних визначень в табл.5.2.1 та 5.3.1 містять від 2 до 4 значущих цифр. Чотири значущі цифри є надмірною точністю для спектрофотометричного методу аналізу. Натомість концентрації стандартних або вихідних розчинів містять зазвичай одну значущу цифру.

6. Методики пробопідготовки (с.130-134) слід було або уніфікувати в 1 методику, або пояснити в тексті дисертації особливості матричного складу зразків, які обумовлюють таку незначну відмінність в проведенні хімічних процедур, яка в основному виявлялась у різних аліквотах концентрованих кислот.

7. Робота містить деякі огріхи при оформленні, а саме:

- а) підписи до рисунків та таблиць часто не містять усіх умов експерименту (товщину поглинаючого шару, рН або концентрацію кислоти, відсотковий вміст етилового спирту при використанні водно-спиртових розчинів тощо);
- б) список використаних джерел до розділу 2 містить лише 2 посилання з 14 після 2010 року;
- в) співвідношення між Δx та S_T в табл.5 автореферату (с.12) відповідає $n = 5$, а не 3, як в підписі до таблиці;
- г) в роботі іноді зустрічаються невдалі звороти та русизми (наприклад *інтенсивність піку* (с.73) замість висота піку; *царська горілка* (розділ 5) замість царська вода; «aqua Regia»; «aqua Regis» (лат.), «regal water» або «king's water» (англ.)); та опечатки – $C(Na_2S_2O_3)$ – концентрація розчину аскорбінової кислоти, замість натрій тіосульфату, с.61; *супряження* замість спряження (с.105), *Індія, Африка, Білорусія* (с.37), замість Індія, Африка, Білорусь тощо.

Однак, вищевказані зауваження та побажання не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, не стосуються і не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, яка є **цілісним та завершеним науковим дослідженням**. У межах поставлених завдань, і за доступними даними інтернет ресурсів **не містить плагіату**.

Дисертаційна робота **відповідає Паспорту спеціальності 02.00.02** – аналітична хімія за такими пунктами:

Загальні питання аналітичної хімії

- аналітична хімія елементів і сполук;
- пробопідготовка.

Методи аналітичної хімії

- розроблення нових і удосконалення наявних методик аналізу;

Об'єкти аналізу і аналітичний контроль виробництва

- об'єктів природного середовища, біологічних об'єктів, лікарських препаратів, харчових продуктів


Загальний висновок по дисертаційній роботі

Дисертаційна робота Рабошвіль Катерини Віталіївни «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», є завершеною науковою працею. За своєю актуальністю, обсягом виконаної роботи, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота відповідає вимогам пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України за № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України за № 656 від 19 серпня 2015 р. та за № 1159 від 30 грудня 2016 р., щодо кандидатських дисертацій, а її автор Рабошвіль Катерина Віталіївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія.

31.08. 2020 р.

Офіційний опонент


Доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, кандидат хімічних наук, доцент

 О.С. Тимошук

Підпис доцента Тимошука О.С. засвідчую:

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент



 О.С. Грабовецька