

## ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**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»**, поданої на здобуття наукового ступеню кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02.- аналітична хімія

### **Актуальність теми дисертації.**

Дисертаційна робота Рабошвіль К.В. присвячена дослідженню використання в хімічному аналізі органічних реагентів. Ця тематика завжди буде актуальною, оскільки пошук високоселективних реагентів є необхідним не тільки в спектрофотометричному аналізі, а і в багатьох інших методах аналітичної хімії, наприклад в люмінесцентному аналізі, при створенні оптичних чи люмінесцентних сенсорів. Зрозуміло, що в області органічних аналітичних реагентів вже стільки зроблено, що не для кожного реагенту відповідні дослідження є доцільними. Але це ніяким чином не стосується реагенту, використаного у роботі. О.М. Чеботарьовим започатковані дослідження оригінального класу аналітичних реакцій. В них приймають участь іони металів, які мають можуть існувати у декількох формах з різним ступенем окиснення. Також ці іони металів мусять бути достатньо сильними окисниками, щоб мати можливість окиснити певні інтенсивно забарвлені органічні реагенти.

Дуже висока селективність, яка є характерною для цих реакцій, обумовлена декількома факторами. По-перше, це наявність певних функціонально-аналітичних угруповань в самому реагенті чи в продукті його окиснення, взаємодія яких з іонами металів є високоселективною. Другим фактором, який значно підсилює селективність, є обов'язкова умова, що іон металу повинен мати достатньо високий стандартний потенціал, щоб вступати у реакцію. Також є сприятливим, що внаслідок утворення нових сполук в окисно-відновній взаємодії між іоном металу та реагентом смуги нової речовини розташовані далеко в спектрі поглинання від вихідної смуги органічного реагента і часто від смуг поглинання продуктів взаємодії з іншими іонами металів. В роботі також показано, що умови кислотності взаємодії кармоазіну з різними іонами металів сильно відрізняються. Таким чином, дана реакція дає можливість майже специфічно визначати певний іон металу і, з іншого боку, проводити одночасне визначення декількох іонів металу.

Даний тип аналітичних реакцій у світі досліджений дуже мало у порівнянні з ситуацією для інших класів органічних реагентів. Тому є необхідним подальший розвиток знань щодо умов високоселективного визначення іонів металів зі змінною валентністю і органічних реагентів, які здатні окиснюватися чи відновлюватися. Яскравим представником таких органічних реагентів є кармоазін, використаний в роботі.

Існує необхідність в контролі мікрівмістів Селену і Ванадію в об'єктах навколишнього середовища, рудах і сплавах, біооб'єктах, продуктах харчування. Ці завдання на даний час виконуються в тому числі і методами спектрофотометрії, що вимагає їх постійного вдосконалення. Спектрофотометричне визначення Селену та Ванадію при умові комбінування досліджених у роботі реакцій з методами концентрування здатне успішно конкурувати з найкращими атомно-спектральними методами визначення даних елементів.

Актуальність роботи підтверджується також її зв'язком з науково-дослідними роботами, які проводяться 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**

Дисертація К.В. Рабошвіль є завершеною працею і складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (219 посилань), які перераховані після кожного розділу, і шести додатків (список публікацій автора, акти впровадження). Загальний об'єм роботи становить 145 сторінок, у тому числі основний текст – 114 сторінок.

**У вступі** обґрунтовані актуальність та мета роботи, сформульовані положення наукової новизни, показано її практичне значення, розглянуто особистий внесок дисертанта у роботу.

В огляді літератури (**1 розділ**) наведені дані щодо різновалентних форм Ванадію та Селену. Надано інформацію про об'єкти аналізу, де містяться зазначені елементи, типові вмісти, функціонально-аналітичні групи у молекулах органічних реагентів, які використовуються для визначення Ванадію, константи гідролізу форм Ванадію, шкідливість сполук Селену. Розглянуті особливості пробопідготовки рослинних об'єктів аналізу при визначенні в них Ванадію та Селену, враховуючи, що багато уваги було приділено аналізу саме цих об'єктів. Огляд містить розгляд статей, присвячених кармоазіну та наукометричний огляд публікацій про його використання. Деякі відомості, наведені в огляді виглядають зайвими, оскільки містять загальновідомі дані.

Огляд побудований в тому числі на сучасній науковій літературі, містить багато посилань на актуальну наукову літературу, опубліковану впродовж останніх 15 років у англійськомовних та російськомовних найбільш визнаних виданнях з аналітичної хімії. Це підтверджує актуальність роботи. Зміст огляду повністю відповідає темі дисертації і експериментальній частині роботи. Видно, що в цілому автор успішно впорався з надзвичайно великим об'ємом літератури,

який стосується теми дисертаційної роботи.

**У другому розділі** наведені методи приготування та стандартизації розчинів, відомості щодо використаного обладнання. Описані головні методики експерименту, в тому числі вольтамперометричного дослідження, способів інтенсифікації реакцій, оптимізації умов взаємодії Se(VI) та V(V) з кармоазіном.

**У третьому розділі** досліджено реакції кармоазіну з іонами Se(VI) та V(V). Перша частина розділу стосується електрохімічної поведінки кармоазіну на вугільно-пастовому електроді. Це дало можливість показати існування стійких продуктів окиснення та відновлення кармоазіну і запропонувати схеми окисно-відновних перетворень, зробити припущення щодо віднесення редокс процесів з певними речовинами. Реакції утворення похідних кармоазіну є необоротними. Зроблене дослідження є корисним, дає багато важливих фактів і потребує продовження розширення з метою надійної ідентифікації продуктів окиснення, дослідження їх властивостей (спектри поглинання, реакційна здатність щодо низки іонів металів).

Досліджені реакції V(V) та Se(VI) з кармоазіном у водному розчині. Продукти реакції стабілізували додаванням етанолу. У цій реакції утворюються продукти окиснення, смуги в спектрах поглинання яких розташовані набагато лівіше, ніж головна смуга кармоазіну. Це каже про те, що в продукті окиснення хромофорна система є менш розгалуженою. Зроблено припущення щодо комплексоутворення відновлених іонів металів з продуктом окиснення кармоазіну, яке підтверджується лише тим фактом, що спектр кожного з продуктів взаємодії досліджених у роботі іонів металів, та деяких інших, вивчених у попередніх роботах є різним.

Досліджені реакції V(V) та Se(VI) з кармоазіном є досить повільними. Використання ультразвуку та краще мікрохвильового випромінювання або нагрівання на водяній бані скорочує час визначення, яке втім займає доволі багато часу. Оптимізовано умови визначення. Знайдені найбільш сприятливі значення кислотності, концентрації реагента.

Багато уваги приділено з'ясуванню селективності визначення V(V) та Se(VI) з кармоазіном. Показано, що практично всі досліджені катіони та аніони не заважають при їх 100-1000 разових надлишках, в тому числі іони перехідних металів, молібдену(VI) та вольфраму(V), а також купруму(II) та феруму(III), які теж мають окисні властивості і існують у інших валентних формах. Це ще раз підкреслює унікально високу селективність реакцій кармоазіну і перспективність використання його реакції для визначення тієї частини металів, яка здатна вступати з ним в реакцію. Показано, що навіть за присутності іонів металів, які можуть вступати в реакцію з кармоазіном, таких як V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI), дуже легко знайти умови, в яких їх заважаючий вплив відсутній.

**У четвертому розділі** продовжено дослідження селективності реакцій V(V) та Se(VI) з кармоазіном у присутності один одного та Mn(VII), Cr(VI), Se(IV), Hg(II). Показано можливість визначення деяких з вказаних іонів методом окисно-

відновного титрування. Знайдено, що при значному надлишку перманганату можна при кімнатній температурі відтитрувати ванадій(V) та селен(VI).

У п'ятому розділі розроблені методи визначення Ванадію та Селену використані при розробці методик їх визначення у харчових продуктах, полівітамінах. Показано, що навіть складна матриця цих об'єктів аналізу не заважає визначати Ванадій та Селен. Спроба використати інші відомі органічні реагенти для цих елементів були невдалими. Це зрозуміло, алоє ще раз яскраво підкреслює корисність розроблених методів аналізу, які безумовно ввійдуть у практику роботи хіміко-аналітичних лабораторій різного роду організацій та підприємств. Разом з методиками визначення розроблені і методи пробопідготовки зразків харчових продуктів до аналізу.

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

Сформульовані в дисертаційній роботі висновки і узагальнення є коректними результатами досліджень, виконаних на високому теоретичному і експериментальному рівні.

Правильність розроблених методик надійно контролювалася застосуванням модельних розчинів, попередньою перевіркою заважаючого впливу, застосуванням у ряді випадків альтернативних методів. Відсутність систематичних погрешностей у результатах аналізу реальних зразків із складною матрицею у ряді випадків контролювалася аналізом зразків з відомими складом. Вмісти Селену і Ванадію у продуктах харчування відповідає їх типовим вмістам, знайденим у літературі.

Ідентифікація продуктів окиснення кармоазіну і взаємодії з іонами ванадію(V) та селену(VI) проводилася методами спектрофотометрії, електрохімічного дослідження, об'ємного титрування, використовувалися реакції з допоміжними реагентами для доказу заряду комплексних іонів. Склад отриманих комплексів надійно контролювався методами молярних співвідношень, ізомолярних серій, та зсуву рівноваги. Отримані результати загалом не протирічать відомим уявленням щодо хімізму реакцій у досліджених системах.

**Наукова новизна** отриманих автором результатів полягає у наступному:

1. Вперше досліджено окисно-відновну поведінку кармоазіну на вугільно-пастовому електроді та запропоновано схему процесів окиснення і відновлення.
2. Вперше показані переваги використання кармоазіну як дуже селективного реагенту для спектрофотометричного визначення іонів V(V) і Se(VI), встановлені особливості реакцій та оптимальні умови їх протікання, знайдені способи інтенсифікації реакції взаємодії кармоазіну з іонами V(V) і Se(VI).
3. Встановлено, що за присутності іонів Mn(VII), іони V(V) і Se(VI) здатні

до взаємодії з кармоазіном за кімнатної температури.

### **Практична цінність результатів роботи.**

Показано, що кармоазін є надзвичайно селективним реагентом для спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI) в природних і промислових об'єктах. Встановлено, що реакція кармоазину з V(V) і Se(VI) є специфічною відносно цих іонів. Підтверджено специфічність реакцій кармоазину і з деякими іншими іонами металів, які є сильними окисниками зі змінною валентністю, в тому числі Mn(VII), Cr(VI), Ce(IV), Hg(II). Показано, що вказані іони у більшості випадків можна визначати одночасно. Тим самим в роботі значно розширено список специфічних аналітичних реакцій, що складає головну наукову і практичну цінність роботи. Вказана висока селективність дозволила розробити високочутливі, добре відтворювані методики визначення Селену і Ванадію в ряді складних об'єктів аналізу, таких як багатокомпонентні полівітамінні комплекси та продукти харчування. В цьому відношенні запропоновані аналітичні форми переважають усі відомі до цього аналітичні форми.

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 введено 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».

### **Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях**

Всі основні наукові та прикладні результати дисертації Рабошвіль К.В. достатньо повно відображені у 27 друкованих працях, 7 з яких опубліковані у фахових наукових виданнях, 2 – у журналах, які індексуються у базі даних Scopus (Химия и технология воды и Вопросы химии и химической технологии), а 2 публікації є патентами України на корисну модель. Матеріали роботи було апробовано на численних наукових конференціях, декілька з яких мали статус міжнародних. Зміст дисертації достатньо повно викладено в опублікованих працях.

Зміст автореферату відповідає змісту дисертації. В авторефераті знайшли своє відображення усі нові наукові положення, що виносяться на захист, та прикладні результати, що визначають практичну значущість дисертаційної роботи. Дисертаційна робота написана літературною науковою державною мовою, відрізняється логічністю побудови, при оформленні списку використаних джерел, рисунків, таблиць, решти тексту автор дотримувався існуючого ДСТУ. В дисертації зустрічаються окремі погрішності.

До дисертаційної роботи Рабошвіль К.В. виникли наступні **зауваження**:

1. Чому градувальні графіки для визначення ванадію (рис. 3.2.7) та селену (рис. 3.3.7) не проходять через початок координат? Чи є графіки нелінійними? Чому градувальний графік для ванадію починається з оптичної густини  $\sim 0,4$ ? Чи можна визначати менші концентрації ванадію? Чи є можливим підвищити чутливість при застосуванні кювет з більшою товщиною поглинаючого шару?

2. На багатьох рисунках видно, що досліди проводили при стехіометричних співвідношеннях іону металу і кармоазіну. Чому не застосовували надлишок реагенту і його оптимальну концентрацію?

3. Яким чином контролювали рН розчину при його значеннях менше 1? Чому не застосовували у цих випадках просто концентрацію кислоти, адже концентровані розчини кислот теж забезпечують незмінність і контрольованість концентрації іонів водню?

4. З'ясування формули, складу і структури продуктів окиснення кармоазіну, а також складу і структури координаційної сполуки, яка при цьому утворюється, не є обов'язковим в роботі з аналітичної хімії, але є дуже бажаним з точки зору пояснення хімізму використаних реакцій. Для з'ясування структури і складу бажано було б використати такі потужні методи як ПМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, рентгеногоструктурний аналіз і нарешті хімічний аналіз синтезованих сполук.

5. Яка сукупність доказів показує, що не просто проходить окисно-відновна реакція, а й додатково утворюються комплексні сполуки?

6. При визначенні селену та ванадію у зразках полівітаміну здається, що чутливості використаних методик не вистачає.

7. В розділі 2 описуються методи визначення вмісту Ванадію та Селену атомно-абсорбційною спектроскопією. Втім подалі ці методи не використовуються для перевірки правильності розроблених методик аналізу.

8. Першим продуктом відновлення ванадію(V) є ванадій(IV). Чи розглядалася така можливість у роботі? Як доказували, що у склад комплексної сполуки входять іони ванадію(III)?

9. Чому світлопоглинання знижується у сильноокислому середовищі при взаємодії ванадію(V) з кармоазіном (рис. 3.2.2) та селену(VI) (рис. 3.3.2)?

10. В роботі не вказано, як розраховувалася константа стійкості для комплексів ванадію та селену.

11. Автор часто використовує термінологію, яка рідко використовується в наукових роботах з хімії, а також допускає вирази, які завуальовують сутність явища або поняття. Приклади: порушення  $\pi$ -зв'язків у хромофорній системі, активація кінетики реакції, величини окиснення кармоазіну (стор. 99), за окисно-відновним механізмом (що це за механізм? Де про нього написано?), окисно-відновна активність, визначення точної концентрації (замість стандартизація). Що це за **оптимальне** співвідношення реагуючих компонентів?

12. Є помилки у зображенні шкали абсцис у методі ізомольарних серій (стор. 80 і 88).



Загалом, вказані зауваження не впливають на загальне позитивне враження від роботи, не стосуються основних наукових положень і не зменшують наукової та практичної значущості дисертаційної роботи.

Дисертація 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 закінченою науково-дослідною роботою. В ній вперше розроблені методики надзвичайно селективного спектрофотометричного визначення ванадію(V) та селену(VI) з використанням окисно-відновної взаємодії з новим перспективним аналітичним реагентом кармоазіном. Встановлені оптимальні умови визначення Se(VI) та V(V), з'ясовані умови одночасного визначення селену(VI) та ванадію(V) при сумісній присутності та у присутності інших елементів, найвищі окиснені форми яких є достатньо сильними окисниками, в тому числі мангану(VII) та хрому(VI). Висока селективність запропонованих реакцій дозволила розробити методики аналізу таких багатокомпонентних та складних об'єктів як ряд харчових продуктів та багатокомпонентних вітамінів. Одержані наукові результати є суттєвим вкладом в аналітичну хімію.

За актуальністю обраної теми, обсягом та рівнем виконаних досліджень, повнотою вирішення наукових та практичних задач, новизною і ступеню обґрунтованості отриманих результатів та практичних висновків дисертаційна робота відповідає вимогам, які ставляться до кандидатських дисертацій, а за змістом поданого в ній матеріалу – паспорту спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія.

**Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.** Дисертація Рабошвіль К.В. є завершеною науково-дослідною роботою. За актуальністю, новизною, практичним значенням, ступенем опублікування та загальним науковим рівнем робота повністю відповідає всім вимогам п.п. 9, 11 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19 серпня 2015 р., №1159 від 30 грудня 2015 р. та №567 від 27 липня 2016 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор **Рабошвіль Катерина Віталіївна** заслуговує на присудження їй **наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія.**

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор,  
завідувач кафедри аналітичної хімії

Дніпровського національного  
університету імені Олеся Гончара

А.Б. Вишнікін

Підпис проф. Вишнікіна А.Б. завіряю

Вчений секретар ДНУ

Т.В. Ходанен

