

## **Рішення разової спеціалізованої вченої ради про присудження ступеня доктора філософії**

Разова спеціалізована вчена рада Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки на підставі прилюдного захисту дисертації «Парофазна мікроекстракція у реактор» зі спеціальності 102 Хімія 19 лютого 2024 року

Тамен Аймад-Еддін, 1991 року народження, громадянин Алжирської Народної Демократичної Республіки, освіта вища: у 2016 році закінчив університет Мохаммеда Хайдера - Біскра, м. Біскра, Алжирська Народна Демократична Республіка.

Навчався в аспірантурі Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара з 2018 по 2023 роки.

Дисертаційна робота виконана у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара.

Науковий керівник – Вишнікін Андрій Борисович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної хімії та хімічної технології Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара

Здобувач має 14 наукових праць, серед яких 4 статті опубліковані у фахових виданнях, включених до наукометричної бази Scopus), 1 стаття у фаховому виданні категорії Б, розділ у колективній фаховій монографії:

1. Tamen A.-E., Vishnikin A.B. (2021). In-vessel headspace liquid-phase microextraction. *Analytica Chimica Acta*, 1172, 338670. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338670>

2. Tamen A.-E., Vishnikin A.B. (2021). In-vessel headspace liquid phase microextraction coupled to spectrophotometry for iodate determination. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 16 (3), 137–146. <https://doi.org/10.17721/moca.2021.137-146>

3. Tamen A.-E., Vishnikin A.B., Al-Shwaiyat M.K.E.A. (2021). Combination of preconcentration by in-vessel headspace liquid-phase microextraction and spectrophotometry for determination of nitrite in natural waters. *Journal of Chemistry and Technologies*, 29 (3), 456–466. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i3.242558>

4. Al-Shwaiyat M.K.E.A., Tamen A.-E., Vishnikin A., Skok A., Bazel Ya. (2022). In-vessel headspace liquid-phase microextraction hyphenated with spectrophotometric determination of sulfite with Ellmann's reagent. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30 (4), 520–529. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i4.265784>

5. Дейниченко Г.В., Листопад Т.С., Вишнікін А.Б., Тамен А.-Е. Визначення вмісту йоду в ламінарії та збагаченому нею ягідному соусі. Наукові праці НУХТ. – 2019. – Т. 25, No 5. – С. 152–161. <https://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/32686>

6. Visnikin A., Tamen A. Headspace liquid-liquid microextraction. In: Current problems of chemistry, materials science and ecology: Monograph. – Lutsk: Lesya Ukrainka Volyn National University, 2022. – P. 3–38. ISBN 978-966-600-735-6

У дискусії взяли участь голова та члени разової спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці.

Варгалюк Віктор Федорович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Зауважень немає

Бакланов Олександр Миколайович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи:

1. Чи є можливим комбінування запропонованого в дисертації методу розділення та концентрування з іншими методами детектування окрім спектрофотометрії?

2. В дисертації доволі докладно розглянуте використання нового методу мікроекстракції для визначення неорганічних речовин. Але більшість легких речовин це органічні сполуки. Що ви можете сказати щодо перспектив визначення саме органічних сполук запропонованим методом пробопідготовки?

3. Якщо порівняти аналітичні характеристики методики визначення йодиду з існуючими методиками, які використовують мікроекстракційне концентрування (табл. 4.2, стор. 91), а також деякі інші методики, наприклад методики визначення йодату (табл. 4.4, стор. 106), нітриту (табл. 4.5, стор. 120), то можна побачити, що покращення чутливості не відбулося. Як Ви можете це пояснити?

4. Однією з суттєвих вад запропонованих методик є їх тривалість. Як правило це 20-30 хвилин. В той же час методики з концентруванням методами вортекс-мікроекстракції або дисперсійної рідинної мікроекстракції потребують лише 2-3 хвилини для встановлення екстракційної рівноваги. В чому тоді полягають переваги запропонованих методик. Чи можна зменшити час екстракції?

5. Як окисник для окиснення йодиду до йоду запропоновано токсичний біхромат. Чи можна використати інші окисники?

6. Для вимірювання оптичної густини трийодиду в методиках, які ґрунтуються на поглинанні молекулярного йоду розчином йодиду,

пропонується як аналітична довжина хвилі 350 нм, хоча молярний коефіцієнт світлопоглинання при 288 нм в 1,5 (півтори) разів вище. Чому тоді було вибрано 350 нм?

7. В роботі добре оптимізовані всі параметри методики визначення йодиду методом парофазної мікроекстракції у реактор, але про вплив об'єму донорної фази (розчину зразка) сказано мало. Чи можна покращити чутливість за рахунок збільшення об'єму розчину визначуваної речовини?

8. На додаток до питання 7. При визначенні сульфїту при збільшенні об'єму зразка від 10 до 20 мл аналітичний сигнал збільшився незначно. Це відбувалось і для інших методик. С. 132. Що заважає досягти кращої чутливості для більших об'ємів донорної фази?

9. В дисертації описаний спосіб визначення бромат-іонів. Чи є можливим визначення бромід іонів?

10. В роботі зустрічаються орфографічні помилки, невдало побудовані речення, є випадки, коли рід іменника несумісний з контекстом речення. Загалом це не заважає розумінню матеріалу дисертації, але до написання роботи треба було б віднестися ретельніше. В розділі 5.1 вказано посилання на неіснуючий підрозділ 3.1.3.

Зуй Марина Федорівна, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної хімії Київського Національного університету імені Тараса Шевченка. До дисертаційної роботи виникли наступні питання:

1. При рідинній екстракції/мікроекстракції ступінь концентрування розчину залежить в першу чергу від співвідношення об'ємів фаз: донорної і акцепторної. В вашому прикладі мікроекстракції об'єм донорного розчину становить 10 мл, об'єм акцепторної фази – 50 або 100 мкл, тобто об'єми донора і акцептора відрізняються в 100-200 разів, відповідно максимальний ступінь вилучення має бути 100-200. Ви отримали ступінь вилучення молекулярного йоду 20 методом парофазної мікроекстракції у реактор, поясніть, будь ласка, в чому полягає причина заниженого ступеня вилучення йоду.

2. Вкажіть, будь ласка, чи термостатували ви запропоновану тврьохфазну мікроекстракційну систему у реакторі при визначенні констант розподілу молекулярного йоду і поясніть, наскільки сильно, на вашу думку, може впливати коливання температури на дані константи.

3. С. 32. Якщо схематичне представлення існуючих методів РФМЕ було запозичено з наукової літератури – бажано було б навести посилання, якщо ваша розробка – бажано було б перекласти підписи на схемі з англійської на українську мову.

4. С. 59. В описаній методиці пробопідготовки ламінарії перед визначенням в ній йоду, зразок обвуглюють в електропечі опору при 400-450°C в лужному середовищі, після чого вилучають йодид-іони гарячою

водою. Поясніть, будь ласка, яким чином перевіряли повноту вилучення сполук йоду зі зразку, чи відбувалися при цьому втрати цільового компонента.

5. С. 67. Уточніть, будь ласка, при побудові калібрувального графіка для визначення йоду аліквотну частину амілацетного екстракту відбирали з нижньої чи верхньої фази? У роботі вказано – нижню фазу, хоча амілацетат легше води ( $\rho=0,876 \text{ г/см}^3$ ).

6. С. 65-68. Оскільки в роботі (3 розділ) досліджували вміст йоду в ламінарії, доречно було б навести приблизний хімічний склад цієї рослини, а саме середній елементний склад ламінарії (напр., вміст Fe, I, Al, Sr, Zn). На с. 165 в табл. 5.1 наведено результати визначення йоду методом вортекс-екстракції і отримано 0,239 мкг/л йоду в ламінарії. Поясніть, будь ласка, яким чином можна визначати вміст йоду в твердому зразку в мкг/л і чому такий низький вміст отримали.

7. С. 89-90. Поясніть, будь ласка, що таке ступінь екстракції, як її розраховували в роботі, можливо, ви мали на увазі ступінь вилучення - англійською "extraction recovery".

8. С. 92-93. З даних табл. 4.3 «Вплив сторонніх іонів на визначення 3 мкМ йодиду» незрозуміло, які іони дають високу похибку – 17 і 20%, оскільки замість назви іонів в таблиці – пуста комірка.

9. С. 107. Чи досліджували ви вплив компонентів-окисників, наприклад, іонів Fe(III), нітритів, кисню при визначенні йодату, оскільки у вашій методиці реакція між йодидом і йодатом проходить в сильноокислому середовищі – в 0,6 моль/л розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то такі сильні окисники будуть взаємодіяти з йодидом і виділяти еквівалентну кількість вільного йоду, який буде поглинатися 1% розчином KI в екстракті. Як ви враховували такий заважаючий вплив при визначенні йодиду і йодату в реальних зразках?

10. С. 112-116. В методиці визначення нітрит-йонів до розчину нітриту додають 0,5 М сульфатну кислоту, 0,25 мл 25% розчину KI і проводять мікроекстракційне вилучення молекулярного йоду у 100 мкл 1% розчину KI, перемішуючи розчин 17 хв. Виникає питання, чи враховуєте ви холостий розчин, наскільки велика його оптична густина і чи не перетворюється у вас весь йодид в йод і без нітриту в сульфатнокислому середовищі, адже загальновідомо, що в сильноокислому середовищі йодид легко окиснюється киснем повітря до йоду.

11. Чи порівнювали ви розроблений вами метод визначення нітриту зі стандартним спектрофотометричним методом визначення нітриту з реактивом Грісса (сумішшю 1-нафтиламіну та сульфанілової кислоти)? В чому переваги розробленого вами методу?

12. В дисертації є орфографічні і граматичні помилки, невдалі вирази, наприклад, на с. 76 вказані «кювета на 50 мл» замість «кювета на 50 мкл»; «50 мл акцепторної фази» замість «50 мкл акцепторної фази»; «50 мл 1% KI» замість «50 мкл 1% KI»; «розчинники з низькою летючістю» замість

«розчинники з низькою леткістю», «споживання реагентів», «летючий йод», «щоб витягти 4-метилацетофенон» – замість «щоб вилучити 4-метилацетофенон», тощо.

13. Загальне зауваження до розроблених мікроекстракційних методів – далеко не в усіх методиках наведено ступені вилучення і коефіцієнти концентрування, розраховані в оптимальних умовах. Безумовно, такі показники підтвердили б більш ґрунтовно переваги нового парофазного мікроекстракційного метода у реактор порівняно з існуючими.

Зроблені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи, яка є цікавим і різностороннім науковим дослідженням, виконаним на достатньо високому науковому рівні.

Плясовська Катерина Андріївна, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Зауваження: літературні джерела, на які є посилання в дисертаційній роботі, містять мало позицій за останні п'ять років, здебільшого – 2000 – 2010 рр. та старіше. Не зовсім зрозуміла відсутність результатів розділу 3 (Вортекс-мікроекстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення йоду) у загальних висновках до роботи, хоча доведена їх новизна та значущість. В роботі є незначна кількість одруків та недбалостей.

Аніщенко Андрій Олександрович, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Принципових зауважень щодо змісту і оформлення дисертаційної роботи, а також щодо отриманих результатів немає. В процесі рецензування знайдено деякі недоліки, які не впливають на позитивну оцінку роботи в цілому. Наприклад, на стор. 32 наведено «Рис. 1.1. Схематичне представлення існуючих РФМЕ методів.», який ілюстровано та описано на різних мовах, що заважає сприйняттю даного матеріалу. На стор. 74 назву підрозділу 4.1 наведено англійською мовою. Взагалі, на мою думку, найбільшою вадою роботи є брак наочності. На початку роботи розміщено список скорочень, але далеко не всі скорочення, які використовуються в тексті в ньому відображені. Також вартувало би зробити декілька схем на яких наочно було би показано відмінності між різними методиками. В порядку наукової дискусії прошу дисертанта відповісти на наступні питання:

1) Які ще катіони, окрім перерахованих в роботі, є перспективними для дослідження Вашим методом?

2) Які перспективи має запропонований Вами метод що до, наприклад, концентрування розчинників для аналізу методом GC?

3) Приведений на стор 81-84 розрахунок констант розподілу в трифазній системі є Вашою оригінальною розробкою (підходом)?

Результати відкритого (онлайн) голосування:

«За» – 5

«Проти» – немає

«Утримались» – немає

На підставі відкритого (онлайн) голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує Тамену Аймад-Еддіну ступінь доктора філософії з галузі знань 10 природничі науки зі спеціальності 102 Хімія

Голова разової  
спеціалізованої вченої  
ради



Віктор ВАРГАЛЮК