

Голові разової спеціалізованої вченої ради  
в Дніпровському національному університеті  
імені Олеся Гончара, професору кафедри  
фізичної, органічної та неорганічної хімії  
Дніпровського національного університету  
імені Олеся Гончара  
доктору хімічних наук, професору  
Варгалоку Віктору Федоровичу

## **ВІДГУК**

офіційного опонента – Зуй Марини Федорівни,  
кандидата хімічних наук, доцента кафедри аналітичної хімії хімічного  
факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка,  
МОН України

### **на дисертацію ТАМЕНА АЙМАД-ЕДДІНА «ПАРОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ У РЕАКТОР»,**

подану до захисту до спеціалізованої вченої ради в Дніпровському національному  
університеті імені Олеся Гончара, МОН України на здобуття наукового ступеня доктора  
філософії за спеціальністю 102 – Хімія

**Актуальність обраної теми дисертації.** Дисертаційна робота Тамена Аймад-Еддіна «Парофазна мікроекстракція у реактор» присвячена розробці нового метода парофазної рідинної мікроекстракції у реактор, в якій представлений новий спосіб утримання екстракційного розчинника. В сучасній аналітичній хімії спостерігається загальна тенденція до мініатюризації, спрощення, зменшення кількості токсичних органічних розчинників і собівартості аналітичних методик, тому розробка нових мікроекстракційних методів пробопідготовки реальних зразків зі складною матрицею є важливою і актуальною задачею аналітичної хімії.

В роботі А.-Е. Тамена запропоновано новий вид мікроекстракції – парофазна рідиннофазна мікроекстракція у реакторі, принцип дії якої полягає в використанні спеціального пристрою для утримання екстракційної фази над досліджуванним розчином в обмеженому просторі. Використання такого пристрою дозволило досягти екстракційної рівноваги в трьохфазній системі рідинна фаза (зразок) – газова фаза – екстракційна фаза, провести оптимізацію процесу вилучення аналітів в екстракт, детектувати аналіти спектрофотометричним методом з високою чутливістю і достатньою селективністю і відтворюваністю.

У роботі показана можливість використання розробленого методу парофазної мікроекстракції при визначенні йодид-, йодат-, сульфід-, нітрит-, бромат-іонів в рідких зразках. Також в роботі проведений досить складний розрахунок констант розподілу при вилученні молекулярного йоду для трьохфазних систем рідинна фаза (зразок) – газова фаза – екстракційна фаза.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується зв'язком із науковими програмами, планами, темами кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара.

Дисертація являє собою ґрунтовне, логічно побудоване наукове дослідження. Вона складається із анотації, вступу, 5 розділів та висновків і списку використаної літератури (116 посилань). Роботу викладено на 176 сторінках друкованого тексту, вона містить 54 рисунки, 13 таблиць.

У вступі дисертантом обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, розкрито наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Розроблено новий метод пробопідготовки – парофазну рідинну мікроекстракцію у реактор, в якій кардинально вирішена проблема утримування екстракційної фази в парофазній мікроекстракції.

Запропонований метод мікроекстракції дозволяє суттєво збільшити об'єм екстракційної фази, час екстракції, встановити високу швидкість перемішування при мікроекстракції порівняно з краплинною рідинною мікроекстракцією, досягти екстракційної рівноваги зі збереженням фіксованого об'єму екстракційної фази. Всі ці досягнення забезпечують підвищення ступенів вилучення, коефіцієнтів концентрування аналітів, суттєво покращують чутливість і селективність визначення. В роботі розраховані константи розподілу молекулярного йоду після окиснення йодид-іонів калій дихроматом в сульфатнокислому середовищі і мікроекстракції розчином калій йодиду в трьохфазній системі рідкий зразок – парова фаза – екстракційна фаза. Оптимізовано ряд параметрів парофазної мікроекстракції, отримано кількісні характеристики мікроекстракційного вилучення і спектрофотометричного визначення йодид-іонів, а також йодат-, нітрит-, сульфід-, бромат-іонів у різних зразках. Показано, що розроблена парофазна мікроекстракція добре сумісна з багатьма інструментальними методами аналізу: спектрофотометрією, люмінесценцією, іншими.

Викладено результати дослідження молекулярних спектрів поглинання йоду при використанні ряду органічних розчинників, а також розчину калій йодиду. Охарактеризовано спектри поглинання молекулярного йоду в різних розчинниках і трийодид-іону з точки зору електронних переходів.

**Практичне значення одержаних результатів** дисертаційної роботи Тамена Аймад Еддіна полягає в тому, що показано можливість використання парофазної мікроекстракції у реактор для вилучення і спектрофотометричного визначення низьких концентрацій йодид-, йодат-, нітрит-, сульфід-, бромат-іонів у реальних рідких зразках.

Перевагами розроблених мікроекстракційних методик з наступним спектрофотометричним детектуванням є малий об'єм зразка, досить швидке досягнення екстракційної рівноваги при фіксованому об'ємі екстракту, простота, легкість автоматизації. Величина відносного стандартного відхилення в розроблених методиках становить не більше 2 %. Запропоновані мікроекстракційні методики в поєднанні зі спектрофотометричним детектуванням за чутливістю визначення не поступаються кращим відомим методикам, а в деяких випадках є більш чутливими при визначенні йодид-, йодат-, нітрит-, сульфід-, бромат-іонів.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій,** сформульованих в дисертації, не викликає сумнівів, оскільки дослідження виконано на високому науковому рівні із використанням сучасного наукового обладнання і різних методів дослідження, статистичного аналізу, перевіркою правильності визначення методом добавок, арбітражними методами.

### **Оцінка змісту дисертації**

**Анотація.** Автором відображено актуальність та мету роботи. Наведено коротко основні результати роботи, зокрема, описано особливості нового методу парофазної мікроекстракції, принциповою особливістю якого є новий спосіб утримання екстракційної фази. Замість традиційного підходу в методі краплинної мікроекстракції, в якому акцепторна фаза утримується на кінчику голки мікрошприца, автор пропонує розміщувати екстрагент в спеціальному пластиковому реакторі у закритій віалі над розчином донорної фази. Це дало змогу утримувати об'єми екстракційної фази більші, ніж в краплинній мікроекстракції.

Аналіз змісту **анотації** дисертації свідчить про його відповідність основним положенням дисертації. Анотація не містить інформації, яка не відображена у дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, наведено мету та завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури з методів рідинно-рідинної мікроекстракції. Розглянуті основні види рідинної мікроекстракції, а саме краплинна рідинна мікроекстракція, капілярна рідинна мікроекстракція, дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція, гомогенна мікроекстракція, вортекс рідинна мікроекстракція, описані переваги і недоліки кожного методу мікроекстракції. В першому розділі описано відомості щодо технік виконання різних видів мікроекстракції. Особливу увагу приділено порівнянню класичної краплинної мікроекстракції і парофазної рідинної мікроекстракції, можливості їх поєднання з методами молекулярної спектроскопії. На основі літературних даних зроблений висновок про певні переваги рідинно-рідинної мікроекстракції, описано різні її види. Особливу увагу приділено краплинній мікроекстракції, вказано на її переваги – малий об'єм екстракту і відповідно високі коефіцієнти концентрування аналітів, однак суттєвим недоліком методу є нестабільність краплини і необхідність обмеження об'єму екстракту, тому автором запропоновано новий парофазний варіант рідинної мікроекстракції – у реакторі.

У **другому розділі** описано назву та кваліфікацію реактивів, приготування розчинів, методики для дослідження і оптимізації мікроекстракції, які використовували в роботі. Також описано експериментальний пристрій для парофазної рідинної мікроекстракції, прилади, які використовують в дослідженні.

У **третьому розділі** описано вортекс-мікроекстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення молекулярного йоду. Проведена оптимізація параметрів вортекс-мікроекстракції, а саме – оптимізація концентрації сульфатної кислоти і нітрит-іонів як окисника, час вортекс-перемішування, час центрифугування. В оптимальних умовах визначено лінійний діапазон концентрацій, межу виявлення і межу кількісного визначення.

У **четвертому розділі** описано метод парофазної рідинної мікроекстракції у реактор, який використано для спектрофотометричного визначення йодид-; йодат-; нітрит-; сульфід-; бромат-іонів. В розділі описано розроблений пристрій для парофазної мікроекстракції у реактор, послідовність операцій для її виконання. Також оптимізовано параметри розробленого методу мікроекстракції, а саме - концентрація сульфатної кислоти, калій дихромату, натрій сульфату, об'єм донорної і акцепторної фази, швидкість перемішування, час мікроекстракції, тип екстракційного розчинника. Автором розраховані константи розподілу в трьохфазній системі розчин зразку - газова фаза - екстракційна фаза, коефіцієнти концентрування, ступені вилучення, кількісні характеристики запропонованого методу, а саме лінійний діапазон концентрацій, межу виявлення, межу визначення, відносне стандартне відхилення для двох різних концентрацій впродовж дня і в межах двох-трьох днів. В роботі досліджено вплив заважаючих іонів – компонентів вод, а також деяких окисників при визначенні цільових аналітів.

У **п'ятому розділі** наведено приклади використання парофазної рідинної мікроекстракції у реакторі для визначення йодид-іонів в природних водах, морських водоростях, лікарських засобах, йодат-іонів у питних водах і йодованій солі, нітрит-іонів в шахтних водах, сульфід-іонів в соках та винах. Отримані результати перевірено методом «введено-знайдено», арбітражними методами і показано достатньо хорошу відтворюваність і точність запропонованих методів. Кількісні характеристики розроблених методик порівняно з відомими літературними методиками, і показано, що запропоновані методики є або рівноцінними за кількісними показниками або мають вищу чутливість і кращу селективність, є простими і екологічно чистими порівняно з наведеними в літературі.

**Висновки** у дисертаційній роботі відповідають її змісту та поставленій меті.

**Повнота викладення здобувачем основних результатів дисертаційної роботи в публікаціях.** За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті у фахових виданнях категорії «А», проіндексованих у бібліографічній і реферативній базі даних Scopus, 1 стаття в фаховій колективній монографії, 1 стаття у фаховому виданні категорії «Б», представлено 8 тез доповідей. Основні результати роботи повною мірою висвітлено у публікаціях. Відомості про особистий внесок дисертанта висвітлено у анотації роботи.

Наведений у публікаціях матеріал повністю відображає результати та наукові положення дисертації. Дисертаційну роботу написано українською мовою.

#### **Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.**

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 трьохфазну 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 рідинно-рідинної мікроекстракції 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 °С 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 цільових компонентів.
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 вортেকс-екстракції і отримано 0,239 мкг/л йоду в ламінарії. Поясніть, будь ласка, чому отримали такий низький вміст йоду і в яких одиницях має бути результат – в мкг/г чи в мкг/л.
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. Вкажіть, будь ласка, яким чином ви враховуєте той факт, що в сильноокислому середовищі йодид легко окиснюється киснем повітря до йоду і без нітриту, і як це впливає на правильність визначення нітрит-іонів розробленою методикою.
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, певдалі вирази, наприклад, на с. 76 вказані «кювета на 50 мл» замість «кювета на 50 мкл»; «50 мл акцепторної фази» замість

«50 мкл акценторної фази»; «50 мл 1% KI» замість «50 мкл 1% KI»; «розчинники з низькою летючістю» замість «розчинники з низькою леткістю», «споживання реагентів» - замість «використання 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 більш ґрунтовно підтвердили б переваги нового парофазного мікроекстракційного метода у реактор порівняно з існуючими.

### Загальний висновок та оцінка дисертації.

Дисертаційна робота **Тамена Аймад-Еддіна** «Парофазна мікроекстракція у реактор», є завершеною науковою працею, виконаною автором самостійно на актуальну для України тему. Приведені зауваження в цілому не змінюють загального позитивного враження про представлену роботу, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати. Дисертація має наукову новизну та практичну цінність.

Вважаю, що за своїм науковим рівнем, практичним значенням, об'ємом експериментальних результатів, змістом дана дисертаційна робота відповідає спеціальності 102 – Хімія, вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283) та Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 зі змінами внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.22 року № 341, а її автор, **Тамен Аймад-Еддін** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

### Офіційний опонент:

Доцент кафедри аналітичної хімії  
хімічного факультету  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка, к.х.н.

Зуї -

Марина ЗУЙ

Підпис Зуї Марини Федорівни засвідчує  
Проректор з наукової роботи  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка



Ганна ТОЛСТАНОВА