

## ВІДГУК

офіційного опонента Дубенської Лілії Осипівни,  
кандидата хімічних наук, доцента, завідувачки кафедри аналітичної  
хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

**на дисертацію Плюти Костянтина Володимировича  
“ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИЙ ЕЛЕКТРОД, МОДИФІКОВАНИЙ  $\beta$ -  
ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО  
ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ”**

подану до захисту до спеціалізованої вченої ради  
на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 102 – Хімія

### **Актуальність обраної теми дисертації.**

Дисертаційну роботу Костянтина Володимировича Плюти присвячено створенню перспективного вольтамперометричного сенсора на основі вугільного пастового електрода для визначення харчових азобарвників, який може стати альтернативою спектрофотометрії і високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). З цього погляду вугільний пастовий електрод (ВПЕ) викликає особливий інтерес, оскільки для нього характерні порівняно широкий робочий діапазон потенціалів, простота виготовлення та, особливо, широкі можливості для об'ємного і поверхневого модифікування пасти. Це, своєю чергою, дає змогу цілеспрямовано регулювати електрохімічні властивості сенсорів на основі ВПЕ щодо спорідненості до аналітів. Серед модифікаторів ВПЕ перспективними є циклодекстрини, які здатні утворювати комплекси включення з аналітами, що сприяє селективності та чутливості сенсорів.

Важливими аналітами є харчові барвники, які інтенсивно застосовують для надання різноманітних кольорів більшості кондитерських виробів, алкогольних і безалкогольних напоїв, а також лікарських засобів. Харчові азобарвники є перспективними аналітами для вольтамперометричного визначення через здатність і відновлюватися, і окислюватися в умовах вольтамперометрії. З огляду на це дисертаційна робота К.В. Плюти, яка спрямована на оптимізацію умов об'ємної модифікації ВПЕ  $\beta$ -циклодекстринами, дослідження електрохімічних властивостей таких сенсорів та розроблення простих, чутливих, селективних, економічно привабливих і експресних вольтамперометричних методик визначення харчових азобарвників у продуктах харчування, є **актуальною**.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

**Актуальність** дисертаційної роботи К.В. Плюти підтверджено також тим, що вона є продовженням напряму наукових досліджень кафедри

аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Виконано дисертаційну роботу відповідно до тематичного плану науково-дослідних робіт: «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями» (2015-2020 р, номер держ. реєстрації 0115/U001937) та «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (2021-2026, номер держ. реєстрації 0122/U00230).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** Детальне ознайомлення з дисертаційною роботою дає підстави стверджувати, що чітке формулювання мети роботи, використання різноманітних методів дослідження, а також всебічний аналіз літературних джерел та отриманих експериментальних і теоретичних результатів дали змогу К. В. Плюті успішно розв'язати поставлені завдання та сформулювати **обґрунтовані висновки**, що свідчить про **завершеність** дисертаційної роботи, а також про **достовірність отриманих результатів**.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

У ході виконання дисертаційної роботи К. В. Плютою **вперше** одержано низку важливих та цікавих наукових результатів:

- створено новий сенсор на основі ВПЕ, який модифіковано  $\beta$ -циклодекстрином, із покращеною адсорбційною спорідненістю до синтетичних харчових барвників;
- показано, що аналітичний сигнал нового сенсора на харчові азобарвники задовільно відтворюється під час короткотривалого (RSD = 5,7 %) та довготривалого (RSD = 7,0 %) використання;
- встановлено особливості редокс-перетворення п'яти харчових азобарвників (понсо 4R, тартразину, жовтого “сонячного заходу”, кармуазину та спеціального червоного AG) на ВПЕ, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином (ВПЕ/ $\beta$ -ЦД), вперше виявлено зв'язок оборотності електрохімічної реакції із структурою харчових азобарвників;
- запропоновано оновлений варіант адсорбційної вольтамперометрії з використанням ВПЕ/ $\beta$ -ЦД, який дає змогу використовувати для аналізу лише 10 мкл розчину, а також відокремити стадію адсорбції аналітів поверхнею сенсора та, власне, вольтамперометричне окиснення.

Не викликає сумніву **практичне значення одержаних результатів**, насамперед:

- оптимізовано умови модифікування ВПЕ  $\beta$ -циклодекстрином та розроблено лабораторні зразки ВПЕ/ $\beta$ -ЦД сенсора, який можна використовувати до 5 разів без механічного оновлення поверхні електрода, а тільки регенеруючи його у буферному розчині між вимірюваннями;
- розроблено прості, селективні, чутливі, економічно рентабельні та екологічно привабливі методики вольтамперометричного, з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу, визначення п'яти харчових азобарвників, які апробовано на зразках харчових продуктів та напоїв;
- показано, що нові методики за аналітичними характеристиками не поступаються, а в деяких випадках перевершують відомі аналоги.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.** Результати дослідження повною мірою висвітлено в п'яти статтях, які опубліковано у вітчизняних фахових виданнях та міжнародних реферованих журналах, індексованих у наукометричній базі Scopus. Результати роботи також представлено у шести тезах доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

#### **Оцінка змісту дисертації.**

Дисертаційна робота Плюти Костянтина Володимировича складається з розширених анотацій українською й англійською мовами, списку публікацій здобувача, змісту, переліку умовних позначень та скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, списків використаних джерел, які наведено після кожного розділу, та трьох додатків. Роботу викладено на 173 сторінках, з яких основний текст становить 154 сторінки, містить 33 рисунки та 16 таблиць. Огляд літератури займає 48 сторінок. Після огляду літератури список використаних джерел налічує 170 посилань, його викладено на 27 сторінках. Три додатки займають 8 сторінок.

**Анотація** адекватно відображає зміст дисертаційної роботи, містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації і не містить інформації, яка була б відсутня у дисертації.

У **вступі** розкрито актуальність тематики наукового дослідження, показано зв'язок з науковими планами та темами, сформульовано мету

дослідження та перелік завдань, які необхідно було розв'язати для досягнення цієї мети, представлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, показано особистий внесок здобувача та наведено апробацію результатів дисертаційної роботи.

У **Розділі 1 (огляд літератури)** процитовано, здебільшого, оригінальні статті періодичних наукових видань. Наведено інформацію про використання харчових азобарвників та їхню потенційну токсичність; подано критичний аналіз дії сорбентів на основі  $\beta$ -циклодекстрину, як ефективних засобів вилучення азобарвників з водних розчинів, а також як модифікатора електродів для створення нових вольтамперометричних сенсорів для визначення аналітів різної природи. Головну увагу зосереджено на використанні вольтамперометрії як методу визначення харчових азобарвників.

У **другому розділі** охарактеризовано вихідні реагенти, методики приготування розчинів фонового електроліту, вихідних і робочих розчинів барвників, наведено відомості щодо використаного обладнання. Детально описано методики приготування немодифікованого та модифікованого вугільно-пастового електроду. Описано умови та основні етапи експериментальних досліджень.

**Третій розділ** – це найбільший з розділів експериментальної частини роботи, займає 40 сторінок. Його присвячено особливостям окисно-відновних перетворень харчових азобарвників на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД. Наведено експериментально одержані циклічні вольтамперограми ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у розчинах понсо 4R (П4R), тартразину (ТАР), жовтого “сонячного заходу” (ЖЗС), кармуазину (КАН) та спеціального червоного АГ (СЧАГ) з різним рН та за різної швидкості розгортки потенціалу. Проведено порівняння отриманих результатів з описаними у літературі для електродів іншої природи, на підставі цього запропоновано узагальнений механізм окиснення харчових азобарвників на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.

Результати оптимізації умов вольтамперометричного визначення харчових азобарвників (ТАР, ЖЗС, КАН, П4R, СЧАГ) на розробленому сенсорі подано у **четвертому розділі**. Показано, що використання адсорбційної вольтамперометрії дає змогу суттєво зменшити кількість проби, що, своєю чергою, зменшує кількість необхідних аналітичних стандартів та собівартість виконання визначення.

У **п'ятому розділі** розроблений сенсор успішно використано для визначення ТАР, ЖЗС, КАН, П4R і СЧАГ у газованих, негазованих солодких напоях, слабоалкогольних сильногазованих та енергетичних напоях і в желейних цукерках. Розроблені методики є достатньо надійними,

селективними, експресними, простими у виконанні. Для підтвердження правильності розроблених методик аналіз зразків цих продуктів харчування виконували референтним методом – ВЕРХ. Усі результати аналізів статистично опрацьовано.

Кожен розділ дисертаційної роботи завершується **висновками**.

У загальних **Висновках**, які вміщено після п'ятого розділу, подано головні узагальнені результати, отримані Плютою К.В. під час виконання роботи. Висновки достатньо обґрунтовані і відображають зміст роботи.

**Дотримання академічної доброчесності, відповідність анотації основним положенням дисертації.**

У дисертаційній роботі **не було виявлено** ознак академічної недоброчесності, які могли б поставити під сумнів самостійний характер виконання дисертаційного дослідження. За доступними даними інтернет ресурсів дисертаційна робота не містить плагіату. Аналіз змісту анотації свідчить про його відповідність основним положенням дисертації. Анотація не містить інформації, яка була б відсутня у дисертації.

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

Водночас до матеріалу, викладеного в дисертаційній роботі, виникли такі зауваження та побажання:

1. Огляд літератури (Розділ 1) доволі критичний, особливо підрозділ 1.3.4, у якому проаналізовано переваги і недоліки сенсорів для вольтамперометричного визначення харчових азобарвників. Цей підрозділ найбільший в Огляді літератури, займає 20 ст., однак інформація з п.1.3.4 частково дубльована у табл. 1.2. і додатку Б. Табл. 1.2. узагальнює інформацію з погляду аналітичного використання вольтамперометричних сенсорів, а додаток Б – з погляду електрохімічної поведінки харчових азобарвників на цих самих сенсорах. Інформація у табл. 1.2. і додатку Б також частково повторюється, зокрема, щодо природи електродів і модифікаторів. З огляду на це текстовий виклад п.1.3.4. можна було б скоротити.
2. Після кожного розділу дисертаційної роботи наведено список використаних джерел, однак багато літературних посилань повторюються від розділу до розділу. Зокрема, у Списку використаних джерел після Розділу 3 (с. 110–115) повторено 40 джерел зі списку, що після Розділу 1 (с. 59–77), наприклад, [6] у третьому розділі – це [103] у першому, [9] у третьому – [154] у першому, [11] у третьому – [140] у першому і т.д. Очевидно, в такому разі більш оптимальним був би єдиний список використаних джерел наприкінці всієї роботи. Попри це

автор взагалі не цитує низки оглядових статей щодо методів визначення харчових азобарвників, які було опубліковано у провідних журналах впродовж останніх п'яти років, наприклад, doi: 10.20964/2018.07.39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.009>, <https://doi.org/10.17721/moca.2020.5-20> та ін., а також дисертаційну роботу Бевзюк К.В., яку було виконано на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова [Бевзюк К.В. Стан у розчинах, сорбційне вилучення та вольтамперометричне визначення синтетичних харчових барвників: дис. канд. хім. наук: 02.00.02. – аналітична хімія. – Ужгород, 2019 – 178 с.]

3. Є певні неточності і суперечності щодо застосування деяких термінів, наприклад,
  - використання терміну “молекулярно-імпрегновані” на с. 46 і с. 52 є некоректним, оскільки *імпрегнований* означає *просякнутий, просочений* по всій товщині чи всьому об'єму; тут, очевидно, треба вживати “молекулярно-імпринтований”, що означає “вдрукований” на поверхні;
  - оборотний – зворотний – обернений (пік чи процес) – у роботі використано всі три означення (с. 92-93, с. 104, с. 109);
  - термін Recovery поки не має усталеного українського перекладу, однак переклад як “коефіцієнт повернення” вважаю не цілком вдалим, коректнішим видається “ступінь визначення”;
  - виникають також питання до використання термінів “стабільність” і “відтворюваність” сенсора (див. далі, зауваження 4.5).
4. Виникають запитання щодо окремих експериментальних деталей.
  - 4.1) У табл. 2.1 (с. 79) наведено орієнтовні (типові) маси наважок барвників для приготування стандартних розчинів. Сумнівно, що під час повторних приготувань стандартних розчинів вдавалося відібрати точно саме таку наважку, яку зазначено у таблиці. Чим зумовлено різну кількість значущих цифр у значеннях концентрації розчинів барвників?
  - 4.2) Згідно із рекомендаціями IUPAC, струми окиснення (анодні) прийнято зображати як додатні – вище нульової лінії, а струми відновлення (катодні) – як від'ємні – нижче нульової лінії. Натомість на рис. 3.1 (с. 91) струми окиснення позначено як від'ємні, а струми відновлення як додатні, що відповідає полярографічній конвенції 1960 року. Так само і на рис. 3.11, однак, зображення циклічних вольтамперограм на рис. 3.2 –3.6 відповідають рекомендаціям IUPAC.

Очевидно, варто дотримуватися однієї форми подання експериментальних вольтамперограм.

4.3) У табл. 3.2. (с. 98) наведено експериментально отримані значення співвідношення кількості протонів до кількості електронів, які беруть участь у електрохімічній реакції. Значення 0,76 важко інтерпретувати як 1:2. З табл. 3.2 і з супровідного тексту на с. 98 не зрозуміло чи значення для електрода, модифікованого силікагелем з імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом, отримано автором роботи самостійно, чи взято з літератури.

4.4) Як за рівняннями 3.5 (с. 101) з такою високою точністю обчислено значення окремо  $\alpha$  і  $n$  (табл. 3.4, с. 102), якщо за цими рівняннями можна оцінити тільки добуток  $\alpha n_{\alpha}$ , де  $n_{\alpha}$  – кількість електронів, яка припадає на лімітуючу стадію електрохімічного процесу.

4.5) Вважаю, що відтворюваність сенсора треба було перевіряти на новій (іншій) пасті, яку виготовили через певний проміжок часу. Так, як описано на с. 129–130, перевірено стабільність сенсора і відтворюваність аналітичного сигналу (у проміжку 15 діб). Також тут постає питання, як довго загалом можна використовувати модифіковану пасту без втрати її властивостей щодо аналітичного відгуку на харчові азобарвники?

4.6) У табл. 4.4. (с. 131) сигнал для другого вимірювання збільшується для всіх барвників, а особливо для ЖСЗ і ТАР (на 10 і 9 %, відповідно). Чи таке збільшення саме для другого вимірювання не спотворить результатів аналізу методом добавок, як це запропоновано у тексті роботи на с. 131, оскільки в такому разі друге вимірювання відповідатиме першій добавці.

5. Оформлення роботи є якісним, проте:

- чому у переліку публікацій автора в анотації, а також у Додатку А всі слова у назвах публікацій написано з великої літери?
- Перелік умовних позначень та скорочень укладено не за абеткою; окремих скорочень, наприклад ІАВ, у переліку нема;
- у тексті роботи наявні деякі невдалі та некоректні вирази, стилістичні помилки, наприклад, “порожнеча циклодекстрину” (с. 19, с. 22, с. 53); “канцерогенної здібності” (с. 13) і “електрокаталітичні здібності” (с. 39); “кліток головного мозку” (с. 15); “ефективна площина” (с. 43); “печатні електроди” (с. 120); “масова доля” (с. 118); трапляються граматичні і пунктуаційні помилки;
- таблиці 4.3 і 4.4 мають однакову назву, хоча у них подано різні результати;

- на с. 134 є дві таблиці під однаковим номером 4.6;
- сторінки, на яких розміщено додатки, не пронумеровано.

### **Загальний висновок та оцінка дисертації.**

Висловлені зауваження та побажання не зменшують загального позитивного враження від роботи, а також не ставлять під сумнів результати та основні висновки дисертаційної роботи, яка є **цілісним та завершеним науковим дослідженням** у межах поставлених завдань.

За актуальністю теми, достовірністю, новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним та практичним значенням одержаних результатів, обґрунтованістю наукових висновків дисертаційна робота Плюти Костянтина Володимировича на тему: “Вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\beta$ -циклодекстрином для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників” відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, 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 12.01.2022 року № 44 зі змінами внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341, а її автор Плюта Костянтин Володимирович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

### **Офіційний опонент**

Завідувачка кафедри аналітичної хімії  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка, к.х.н., доцент

Лілія ДУБЕНСЬКА

Підпис доц. Л.О. Дубенської підтверджую:

Вчений секретар  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка, к.філ.н., доцент

Ольга ГРАБОВЕЦЬКА

