

Голові спеціалізованої вченої ради  
ДФ 09.102.2022  
в Одеському національному  
університеті імені І.І. Мечникова  
завідувачу кафедри  
фізичної та колоїдної хімії  
Одеського національного університету  
імені І.І. Мечникова  
доктору хімічних наук, професору  
Стрельцовій Олені Олексіївні

### **ВІДГУК**

офіційного опонента – Тананайко Оксани Юріївни,  
доктора хімічних наук, завідувачки кафедри аналітичної хімії хімічного  
факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка,  
МОН України

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

подану до захисту до спеціалізованої вченої ради ДФ 09.102.2022 в  
Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова, МОН України  
на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 102 – Хімія

*Актуальність обраної теми дисертації.* Бурхливий розвиток харчової хімії призводить до широкого застосування синтетичних харчових барвників, у тому числі азобарвників, які мають негативний вплив на людське здоров'я. На сьогоднішній день важливим завданням аналітичної хімії є розробка швидких, доступних і надійних методик визначення синтетичних харчових азобарвників у продуктах харчування і напоях. Спектрофотометричні методи не завжди дозволяють визначати барвники у суміші через перекривання їх спектрів поглинання. Хроматографічні методи є перспективними для визначення харчових барвників різних типів у їх суміші, проте вимагають дороговартісного обладнання і високочистих реагентів. Перспективною альтернативою зазначених методів аналізу є вольтамперометричні методи із застосуванням вуглецевих або вугільно-пастових електродів. Вольтамперометрія характеризується простотою обладнання, достатньою чутливістю, нескладною

пробопідготовкою, швидкістю виконання аналізу. Застосування вуглецевих та вугільно-пастових електродів дозволяє суттєво покращити екобезпечність методу, порівняно з полярографічним методом аналізу. Проблемою залишається селективність визначення речовин у їх суміші. З цією метою актуальним є застосування модифікованих електродів. Вугільно-пастові електроди (ВПЕ) характеризуються широким робочим інтервалом потенціалів, простотою виготовлення та можливістю як об'ємного, так і поверхневого модифікування. Серед модифікаторів електродів слід виділити поверхнево-активні речовини та особливо  $\beta$ -циклодекстрини, які можуть утворювати комплекси з азобарвниками. Механізм окиснення азобарвників на ВПЕ до кінця не встановлений, хоча все більше методик їх вольтамперометричного визначення ґрунтується саме на процесах окиснення. Виходячи із сказаного **актуальність** тематики дисертаційної роботи К.М. Плюти, присвяченої вивченню редокс-процесів за участю синтетичних харчових азобарвників на поверхні ВПЕ, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином, та розробці простих, селективних та чутливих методик вольтамперометричного визначення таких барвників, не викликає сумнівів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до тем № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями» (2015-2020 р, номер держ. реєстрації 0115/U001937) та № 323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (2021-2026, номер держ. реєстрації 0122/U00230).

**Наукова новизна отриманих результатів.** У роботі вивчено окисно-відновні характеристики синтетичних харчових азобарвників: понсо 4R (П4R), татразину (ТАР), жовтий захід сонця (ЖЗС), кармоазину (КАН) та спеціального червоного (СЧАГ) на вугільно-пастовому електроді, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином (ВПЕ- $\beta$ -ЦД). Встановлено, що досліджені барвники необоротно окиснюються на ВПЕ- $\beta$ -ЦД. При окисненні ТАР, ЖЗС, СЧАС П4R співвідношення протонів до електронів становить 1:2, а КАН - 1:1. Запропоновано схему окиснення харчових азобарвників на модифікованих ВПЕ. Окиснення ТАР, ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ відбувається за  $ES_{ir}$  механізмом з подальшою деструкцією молекули по азогрупі та утворенням нових електроактивних фрагментів (ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ). Розроблено методики

вольтамперометричного визначення досліджених харчових азобарвників на ВПЕ  $\beta$ -ЦД у продуктах харчування.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано новий сенсор на основі ВПЕ, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином, що характеризується покращеною спорідненістю до синтетичних харчових азобарвників. Обґрунтовано можливість використання подібних сенсорів у мініатюризованому варіанті із використанням однієї краплини розчину (10 мкл розчину), який відповідає принципам «зеленої хімії». Розроблено прості, селективні, чутливі, економічно рентабельні та екологічно привабливі методики вольтамперометричного з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу визначення синтетичних харчових азобарвників. Розроблені вольтамперометричні методики апробовано при аналізі продуктів харчування та напоїв. Правильність отриманих результатів підтверджена хроматографічним методом.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації,** підтверджується взаємоузгодженими даними фізичних, хімічних та фізико-хімічних методів дослідження, статистичним аналізом досліджень, перевіркою правильності визначення методом добавок, арбітражними методами, а також впровадженням розроблених методик вольтамперометричного визначення татразину і жовтий захід сонця в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

#### **Оцінка змісту дисертації.**

**Анотація.** Автором відображено актуальність та мету роботи. Наведено коротко основні результати роботи, зокрема, описано особливості редокс поведінки харчових азобарвників на поверхні вугільно-пастового електроду, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином. Запропоновано механізм окиснення харчових барвників на поверхні модифікованих електродів. Описано оптимізацію умов модифікування вугільно-пастових електродів  $\beta$ -циклодекстрином, а також визначення азобарвників на поверхні таких електродів.

Відмічено, що розроблені методики вольтамперометричного визначення харчових азобарвників характеризуються задовільною правильністю, збіжністю отриманих результатів, за метрологічними характеристиками не поступаються, а за вибірковістю і чутливістю навіть переважають методики, описані в літературі. Розроблені методики визначення харчових азобарвників успішно апробовано при аналізі цукерок, газованих безалкогольних і слабоалкогольних напоїв,

отримані результати корелюють з одержаними методом ВЕРХ. Наведено ключові слова.

**Вступ** висвітлює актуальність теми дослідження, яка полягає в оптимізації умов модифікації вугільно-пастових електродів  $\beta$ -циклодекстрином, дослідженні окисно-відновних характеристик азобарвників на їх поверхні та розробці вольтамперометричних методик визначення харчових азобарвників у продуктах харчування і напоях. Показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри.

Сформульована мета роботи, вказано задачі, які необхідно було вирішити для досягнення поставленої мети дослідження; наведено перелік фізико-хімічних методів дослідження, які забезпечили достовірність отриманих результатів та висновків. Автором сформульовано наукову новизну отриманих результатів та їх практичне значення, наведено апробацію результатів дослідження.

Дисертаційна робота має традиційну структуру: анотація (українською та англійською мовами), перелік умовних скорочень та позначень, вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел (211 найменувань) та 3 додатки. Загальний обсяг дисертації становить 173 сторінки друкованого тексту, що містить 17 таблиць і 33 рисунки.

**У першому** розділі наведено загальні відомості про харчові азобарвники, особливості їх використання у харчових технологіях, а також токсичність і вплив на живі організми. Особлива увага приділена методам визначення азобарвників та їх взаємодії з  $\beta$ -циклодекстринами. Відмічено, що для  $\beta$ -циклодекстринів характерно утворення комплексів включення з харчовими барвниками, що було використано для покращення розділення барвників у методі електрофорезу, а також для концентрування і подальшого розділення барвників у методі ВЕРХ. Описано сорбенти на основі  $\beta$ -циклодекстринів для селективного концентрування азобарвників з продуктів харчування, а також електроди, модифіковані  $\beta$ -циклодекстринами, для вольтамперометричних визначень аналітів органічної природи. Окремі пункти літературного огляду присвячені методам визначення азобарвників, зокрема вольтамперометричним.

Аналіз даних літератури показав, що вольтамперометричні методи – перспективні для визначення харчових азобарвників у продуктах харчування і напоях, проте процеси окиснення таких барвників на поверхні вуглецевих електродів досліджені недостатньо. Відмічено, що  $\beta$ -циклодекстрини є перспективними модифікаторами поверхні електродів, а вугільно-пастовий електрод – платформною для створення чутливого елемента вольтамперометричного хемосенсору для визначення азобарвників.

*Другий* розділ присвячено опису реагентів і обладнання, використаних у роботі, методик модифікування вугільно-пастового електроду  $\beta$ -циклодекстрином та оптимізації умов його використання для визначення азобарвників методом квадратно-хвильової вольтамперометрії; характеристики використаних у роботі азобарвників, методикам їх вольтамперометричного та хроматографічного визначення.

У *третьому* розділі наведено результати дослідження окиснення-відновлення азобарвників на поверхні ВПЕ- $\beta$ -ЦД. Встановлено, що П4R та ЖЗС окиснюються квазіоборотно, а ТАР, КАН і СЧАГ – необоротно. Зроблено висновок, що ЖЗС, КАН, СЧАГ та П4R при окисненні утворюють електроактивні фрагменти. Встановлено, що при електрохімічному перетворенні ЖЗС, ТАР, П4R, СЧАГ беруть участь 1 протон і два електрони, а при перетворенні КАН співвідношення протонів до електронів складає 1:1. Лімітуючою стадією при окисненні досліджених барвників на ВПЕ- $\beta$ -ЦД, є адсорбція. На підставі аналізу отриманих результатів автором запропоновано схему окиснення вивчених у роботі азобарвників, що відбувається з утворенням інтермедіату, здатного вступати у незворотну хімічну реакцію з розривом азогрупи та утворенням амінонафталенсульфокислот.

У *четвертому* розділі наведено оптимізацію складу ВПЕ- $\beta$ -ЦД. Досліджено розмір вуглецевих часток, вміст силіконової олії як зв'язуючого компоненту та масової частки  $\beta$ -циклодекстрину у вугільній пасті, що забезпечують стабільний і максимальний аналітичний сигнал азобарвників. На прикладі оборотної редокс-системи феро/фериціанід продемонстровано, що  $\beta$ -циклодекстрин незначно збільшує швидкість переносу електрона, а площа електроактивної поверхні модифікованого електрода в 1,2 рази більша за немодифікований ВПЕ. Оптимізовано умови визначення ЖЗС, КАН, СЧАГ, П4R, ТАР з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу на ВПЕ -  $\beta$ -ЦД з метою одержання максимально стабільного сигналу аналіту. Показано, що застосування адсорбційного концентрування барвників на поверхні модифікованого ВПЕ дає можливість досягти межі виявлення аналітів на рівні 40-100 мкг/л, та межі їх кількісного визначення – 140-340 мкг/л, що у 100 - 1000 разів нижче за їх максимально допустимий вміст у продуктах харчування. Оцінено метрологічні характеристики вольтамперометричних методик визначення досліджених азобарвників на ВПЕ- $\beta$ -ЦД. Розроблений сенсор характеризується задовільною відтворюваністю і стабільністю аналітичного сигналу, а також операційною стабільністю.

*П'ятий* розділ присвячено апробації розроблених методик визначення досліджених у роботі азобарвників методом квадратно-хвильової

вольтамперометрії у желейних цукерках та безалкогольних і слабоалкогольних напоях. Отримані результати показали задовільні метрологічні характеристики і кореляцію з результатами, отриманими методом ВЕРХ. Похибка визначення розробленим методом не перевищує 8%. Перевагою розробленого метода визначення азобарвників є задовільна точність, простота пробопідготовки, достатня чутливість і можливість мініатюризації. Визначення можна проводити з використанням 10 мкл дослідженого розчину, що зменшує витрати реактивів при проведенні одиничного аналізу.

***Повнота викладення здобувачем основних результатів дисертаційної роботи в публікаціях.*** За матеріалами дисертації опубліковано загалом 4 статті у міжнародних фахових журналах, проіндексованих у бібліографічній і реферативній базі даних Scopus, та 1 стаття в українському журналі категорії Б (Вісник ОНУ, Хімія), а також представлено 6 тез доповідей.

Наведений у публікаціях матеріал повністю відображає результати та наукові положення дисертації.

Дисертаційну роботу написано українською мовою. Мова і стиль представлення автором дисертаційного матеріалу відповідають усім сучасним вимогам до написання наукових робіт.

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

1. Відсутня назва розділу «Огляд літератури».
2. В пунктах «Об'єкт дослідження» і «Практична цінність роботи» вказується, що «...модифікований  $\beta$ -циклодекстрином ВПЕ характеризується покращеною адсорбційною спорідненістю до синтетичних харчових азобарвників». У той же час, у тексті дисертації немає порівняння адсорбційної спорідненості немодифікованого і модифікованого ВПЕ. Яким чином доведено покращення адсорбційної спорідненості модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином ВПЕ? Чи отримано кількісні характеристики такої спорідненості?
3. Розділ 3. С 107, рис. 3.12 – бажано було б довести хімічний склад інтермедіатів та (або) продуктів окиснення азобарвників відповідними фізико-хімічними методами, наприклад, ЯМР або мас-спектрометрією.
4. Розділи 3, 4 – чому автор не порівнює вольтамперометричні характеристики досліджених азобарвників, а також метрологічні характеристики методик визначення азобарвників на ВПЕ- $\beta$ -ЦД з такими ж на немодифікованому ВПЕ? Важко оцінити переваги застосування ВПЕ- $\beta$ -ЦД порівняно з немодифікованим електродом.
5. Розділ 4, С. 120. Чи є статистично значущою відмінність між наведеними величинами площ ефективної поверхні немодифікованого ВПЕ і

ВПЕ- $\beta$ -ЦД ? Бажано було б навести довірчий інтервал при розрахунку ефективної площі поверхні електродів. Окрім того, доцільно було б розрахувати константу швидкості переносу електрону на двох типах електродів.

6. Розділ 4, пункт 4.2. Умови вольтамперометричного визначення барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД, С. 120-121. Чи порівнювалася відтворюваність результатів визначення азобарвників розробленим автором модифікованим підходом інверсійної адсорбційної вольтамперометрії з класичним методом інверсійної вольтамперометрії із зануренням 3D-електродів у досліджений розчин, об'ємом 10-15 мл ?

7. Автор позиціонує вольтамперометрію з квадратно- хвильовою розгорткою потенціалу як вибірковий метод, у той же час у тексті дисертації відсутні приклади визначення барвників у модельних сумішах за присутності інших барвників, які можуть знаходитися у досліджених об'єктах. Чи можна проводити визначення азобарвників у суміші з використанням немодифікованого ВПЕ?

8. У роботі не обговорюється вплив відновників, зокрема аскорбінової кислоти та ін., які можуть бути присутніми у продуктах харчування, на результати визначення азобарвників за струмом окиснення.

9. У роботі відсутнє порівняння характеристик і переваг розробленого сенсора для визначення харчових азобарвників з описаними у літературі електрохімічними методами. Бажано було б навести відповідну сумарну порівняльну таблицю у розділі 4 або 5.

10. Дещо непропорційний розподіл дисертації на розділи, а саме: найбільший об'єм займає огляд літератури - 48 с, а розділ 5, присвячений застосуванню в аналізі модифікованого ВПЕ, усього 9 с (без списку літератури).

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

Дисертаційна робота **Плюти Костянтина Володимировича** «Вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\beta$ -циклодекстрином для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників» 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 від 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 12.01.2022 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 ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

**Офіційний опонент:**

Завідувачка кафедри аналітичної хімії  
хімічного факультету Київського  
національного університету імені Тараса Шевченка  
д-р хім. наук, доцент

 Оксана ТАНАНАЙКО

Підпис Тананайко О.Ю. засвідчую:  
Вчений секретар науково-дослідної частини  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка

Підпис засвідчую  
Вчений секретар НДЧ  
Караульна Н.В.  
24.01.2023

Наталія КАРАУЛЬНА

24.01.2023

