

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
Міністерство освіти і науки України  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ПЛЮТА КОСТЯНТИН ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 543.33:543.422.3-76

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИЙ ЕЛЕКТРОД, МОДИФІКОВАНИЙ  
β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ  
ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ**

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ К. В. Плюта

Науковий керівник: Снігур Денис Васильович, кандидат хімічних наук

Одеса – 2022

## АНОТАЦІЯ

*Плюта К.В.* Вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\beta$ -циклодекстрином для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2022.

Дисертацію присвячено розробці нового вольтамперометричного сенсора на основі вугільно-пастового електрода, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином, вивченню особливостей протікання на його поверхні редокс-реакцій за участю харчових азобарвників (Тартразин — ТАР, Жовтий «захід сонця» — ЖЗС, Кармоазин — КАН, Понсо 4 R — П4R, Спеціальний Червоний АГ — СЧАГ), а також розробці методики їх вольтамперометричного визначення у різних продуктах харчування.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, встановлено мету та завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, наведені загальні відомості щодо використання харчових азобарвників, розглянуто їх потенційну токсичність, наведені останні дослідження щодо їх перетворення у ШКТ та вплив на здоров'я людини та тварини.

Наведені приклади та проаналізовано механізм дії сорбентів на основі  $\beta$ -циклодекстрину, як ефективних засобів вилучення азобарвників з водних розчинів. Детально розібрано та проаналізовано використання  $\beta$ -циклодекстрину, як модифікатора електродів, при створенні нових вольтамперометричних сенсорів для визначення аналітів різної природи. На основі розглянутої літератури зроблено припущення про механізми дії  $\beta$ -циклодекстрину як модифікатора електродів.

Детально розглянуто використання вольтамперометричних сенсорів, які мають у своєму складі модифікатори різної природи та дії, необхідні для визначення харчових азобарвників у продуктах харчування. Розглянуто та

систематизовано редокс-поведінку харчових азобарвників на електродах з модифікаторами різної природи. Проаналізовано переваги, недоліки та обмеження використання вольтамперометричних сенсорів з різними типами електродів та модифікаторів, а також низки інших фізико-хімічних методів аналізу при визначенні барвників.

У **другому розділі** описано характеристики використаних приладів, обладнання та реактивів. Описані методики приготування розчинів фонового електроліту, стандартних та робочих розчинів барвників. Наведено методики приготування немодифікованого та модифікованого вугільно-пастового електроду. Описані умови та основні етапи експериментальних досліджень.

У **третьому розділі** розглянуто особливості редокс-поведінки харчових азобарвників на поверхні вугільно-пастового електроду, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином.

Встановлено, що усі досліджені барвники на розробленому сенсорі мають як пік відновлення азогрупи, так і пік її окиснення. Відповідно до циклічних вольтамперограм такі азобарвники, як ЖЗС та П4R окислюються квазізворотно, а КАН, ТАР та СЧАГ повністю незворотно. Встановлено співвідношення протонів до електронів, що приймають участь в окисненні барвників - 1:2 (ЖЗС, ТАР, СЧАГ, П4R) та 1:1 (КАН).

При вивченні впливу швидкості розгортки потенціалу було встановлено, що природа струму окиснення для усіх барвників на поверхні розробленого сенсору має адсорбційний характер. Виходячи з цього, використовуючи теорію Лавірона, були розраховані кількість електронів, що приймають участь у процесі окиснення барвників на поверхні електроду: 2 для ЖЗС, ТАР, СЧАГ, П4R та 1 для КАН. При детальному дослідженні циклічних вольтамперограм встановлено, що для таких барвників як ЖЗС та П4R при збільшенні швидкості розгортки потенціалу співвідношення струму піку окиснення до відповідного йому піку відновлення зменшується, що свідчить про наявність необоротної хімічної реакції з інтермедіатом окиснення ( $EC_{ir}$  механізм).

При детальному дослідженні редокс-поведінки барвників при методом

циклічної вольтамперометрії встановлено, що після процесу окиснення на циклічних вольтамперограмах з'являються піки нової оборотної редокс-пари (окрім випадку ТАР). Відповідний експеримент показав, що ці редокс-пари можуть утворюватися як після процесу окиснення барвників, так і після процесу їх відновлення за азогрупою. Виходячи з отриманої інформації, було запропоновано загальний механізм окиснення харчових азобарвників на поверхні вугільно-пастового електроду, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином.

**Четвертий розділ** присвячено оптимізації умов вольтамперометричного визначення харчових азобарвників (ТАР, ЖЗС, КАН, П4R СЧАГ) на розробленому сенсорі.

Використовуючи об'ємний метод модифікування було встановлено, що максимальний струм окиснення харчових барвників досягається при 10 мас.% вмісту модифікатора ( $\beta$ -циклодекстрин) у вугільно-пастовому електроді. Використовуючи рівняння Ренделса-Шевчика було встановлено, що активна площа поверхні вугільно-пастового електроду, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином, складає  $0.105 \text{ см}^2$ , а різниця потенціалів піків стандартної системи становить 70 мВ, що вказує на добрі провідні здібності розробленого сенсору.

Використовуючи підхід адсорбційно-інверсійної вольтамперометрії, запропонована модифікація, яка дозволяє зменшити кількість розчину для проведення визначення до 10 мкл, що суттєво зменшує кількість хімічних відходів, кількість використання аналітичних стандартів та зменшує собівартість проведення визначення. Методом циклічної вольтамперометрії були оптимізовані такі параметри, як рН адсорбції (ТАР, ЖЗС, КАН, П4R СЧАГ –  $\text{pH}_{\text{адс}} 2$ ) та рН проведення електролізу (ТАР, ЖЗС, П4R СЧАГ –  $\text{pH}_{\text{елек.}} 7$ ; КАН –  $\text{pH}_{\text{елек.}} 3$ ). Вольтамперометрія з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу використовувався як метод кількісного визначення. Після проведення оптимізації обрані наступні значення: частота коливання 15 Гц для усіх барвників, амплітуда коливання — 50 мВ (ЖЗС, КАН, СЧАГ) та 35 мВ (П4R, ТАР). У якості оптимального часу накопичення для усіх барвників обрано 5 хв. Тест стабільності

за короткий та довгий проміжок часу показав задовільні результати при визначенні харчових азобарвників на вугільно-пастовому електроді, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином.

За оптимальних умов визначення харчових барвників на вугільно-пастовому електроді, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином, проведено валідаційний експеримент та встановлені основні метрологічні характеристики сенсору: діапазон лінійності (ЖЗС: 4.50-0.57 мкг/мл та 0.57-0.07 мкг/мл; КАН: 5.00-0.30 мкг/мл; ТАР: 5.30-0.17 мкг/мл; П4R: 3.00-0.19 мкг/мл; СЧАГ: 5.00-0.16 мкг/мл), межа виявлення (ЖЗС: 42 нг/мл; КАН: 101 нг/мл; ТАР: 60 нг/мл; П4R: 102 нг/мл; СЧАГ: 60 нг/мл), межа визначення (ЖЗС: 140 нг/мл; КАН: 337 нг/мл; ТАР: 200 нг/мл; П4R: 340 нг/мл; СЧАГ: 200 нг/мл), відтворюваність (ЖЗС: 7.10 %; КАН: 8.80 %; ТАР: 7.40 %; П4R: 6.90 %; СЧАГ: 7.20 %), коефіцієнт повернення (ЖЗС: 96 %; КАН: 93 %; ТАР: 93 %; П4R: 96 %; СЧАГ: 94 %) та відносний зсув (ЖЗС: -4 %; КАН: -7 %; ТАР: -7 %; П4R: -4 %; СЧАГ: -6 %).

**П'ятий розділ** присвячено апробації розробленого методу визначення харчових барвників за допомогою вугільно-пастового електроду, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином. Для апробації розробленої методики були обрані комерційно доступні продукти харчування та поділені на 5 класів: газовані та негазовані солодкі напої, соки, желейні цукерки, слабоалкогольні сильногазовані напої та енергетичні напої. Використовуючи тест Фішера, було показано, що для усіх обраних зразків (окрім зразків соку та желейних цукерок), визначення барвників на вугільно-пастовому електроді, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином, дає похибку порівняну з похибкою визначення методом ВЕРХ. Таким чином, розроблений вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\beta$ -циклодекстрином, придатний для проведення визначення харчових азобарвників (ТАР, ЖЗС, КАН, П4R СЧАГ) у різних продуктах харчування.

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

**Ключові слова:** вугільно-пастовий електрод,  $\beta$ -циклодекстрин, харчові азобарвники, поверхнево-активні речовини, адсорбція, модифікація, електрохімічні методи аналізу.

### Список публікацій здобувача

#### Список опублікованих праць за темою дисертації праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. A. N. Chebotarev, **K. V. Pliuta**, and D. V. Snigur, *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*, ChemistrySelect **5**, 3688 (2020).
2. **K. Pliuta**, A. Chebotarev, A. Pliuta, and D. Snigur, *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*, Electroanalysis **33**, 987 (2021).
3. **K. Pliuta** and D. Snigur, *Carbon-Paste Electrode Modified by  $\beta$ -Cyclodextrin as Sensor for Voltammetric Determination of Tartrazine and Carmoisine from One Drop*, Anal. Sci. **38**, 1377 (2022).
4. **К. Плюта** та Д. Снігур, *До Питання Про Механізм Окиснення Азобарвників На Модифікованих Вугільно-Пастових Електродах*, Вісник ОНУ.Хімія **27**, 50 (2022).
5. **K. Pliuta** and D. Snigur, *Determination of Allura Red AC with a  $\beta$ -Cyclodextrin-Modified Carbon Paste Electrode*, ChemistrySelect **7**, e202203070 (2022).

#### праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **К. Плюта**, Д. Снігур, та О. Чеботарьов, *Вольтамперометричне Визначення Барвника E129 На Модифікованому Катіонними ПАР Вугільно-Пастовому Електроді*, у XVIII Наукова Конференція «Львівські Хімічні Читання – 2021» (Львів, 2021), с. А5.
7. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод Мофікований  $\beta$ -Циклодекстрином Як Сенсор Для Вольтамперометричного Визначення Тартразину*, у XXIII Міжнародна Конференція Студентів, Аспірантів Та

*Молодих Вчених «Сучасні Проблеми Хімії» (Київ, 2022), с. 22.*

8. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Кармоазину з Однієї Краплі На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді, у I Міжнародна Наукова Конференція «Теоретичні Та Експериментальні Аспекти Сучасної Хімії Та Матеріалів» (Дніпро, 2022), с. 124.*
9. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Спеціального Червоного АС з Однієї Краплі На Вугільно-Пастовому Електроді, Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином, у VI Всеукраїнська Наукова Конференція «Актуальні Задачі Хімії: Дослідження Та Перспективи» Збірник Матеріалів Конференції (Житомир, 2022), с. 13.*
10. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Деякі Особливості Окиснення Харчових Азобарвників На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді, у VIII Наукова-Практичний Семінар Студентів, Аспірантів і Молодих Учених «Прикладні Аспекти Електрохімічного Аналізу» (Львів, 2022), с. 12.*
11. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод, Модифікований  $\beta$ -Циклодекстрином Для Визначення Азобарвників у Продуктах Харчування, у Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні Тенденції – 2022 (Київ, 2022), с. 22.*

## SUMMARY

*Pliuta K.V.* Carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin for voltammetric determination of some food dyes. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry, field of studies 10 Natural Science. – Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, 2022.

The dissertation is devoted to the development of a new voltammetric sensor based on a carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin, to the study of the peculiarities of redox reactions on its surface of selected food azo dyes (Tartrazine — TAR, Sunset yellow FCF — YS, Carmoisine — CAN, Ponceau 4R — P4R, Allura Red AC — ARAC), to the development of methods for the voltammetric determination of food dyes in various food products.

In **the introduction**, the relevance of the chosen topic is grounded, goals and objectives of the study are established, scientific novelty and practical significance of the obtained results are noted.

**The first chapter** presents a review of the literature, general information on the use of food azo dyes, their potential toxicity, recent studies on their transformation into the gastrointestinal tract and effects on human and animal health are given.

Examples are presented and the mechanism of action of  $\beta$ -cyclodextrin-based sorbents as effective means of extracting azo dyes from aqueous solutions is analyzed. The use of  $\beta$ -cyclodextrin as an electrode modifier in the creation of new voltammetric sensors for the determination of analytes of various nature is analyzed and analyzed in detail. On the basis of the reviewed literature, assumptions are made about the mechanisms of action of  $\beta$ -cyclodextrin as an electrode modifier.

The use of voltammetric sensors, which contain modifiers of various nature and action, necessary for the determination of food azo dyes in food products, is considered in detail. The redox behavior of food azo dyes on electrodes with modifiers of various nature is considered and systematized. The advantages, disadvantages, and limitations of using voltammetric sensors with various types of electrodes and modifiers, as well as a



number of other physicochemical methods of analysis in the determination of dyes, are analyzed.

**The second chapter** describes the characteristics of the used devices, equipment and reagents. Methods of preparation of background electrolyte solutions, standard and working solutions of dyes are described. Methods of preparation of unmodified and modified carbon-paste electrode are given. The conditions and main stages of experimental research are described.

**In the third chapter**, the peculiarities of the redox behavior of food azo dyes on the surface of a carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin are considered.

It was established that all the investigated dyes on the developed sensor have both the azo group reduction peak and its oxidation peak. According to the cyclic voltammograms, such azo dyes as YS and P4R are oxidized quasi-reversibly, while CAN, TAR and ARAC are completely irreversibly oxidized. The ratio of protons to electrons participating in the oxidation of dyes was established - 1:2 (YS, TAR, ARAC, P4R) and 1:1 (CAN).

When studying the effect of the speed of the potential sweep, it was established that the nature of the oxidation current for all dyes on the surface of the developed sensor has an adsorption character. Based on this, using Laviron's theory, the number of electrons participating in the process of oxidation of dyes on the surface of the electrode was calculated: 2 for YS, TAR, ARAC, P4R and 1 for CAN. During a detailed study of cyclic voltammograms, it was established that for such dyes as YS and P4R, with an increased speed of the potential sweep, the ratio of the oxidation peak current to the corresponding reduction peak decreases, which indicates the presence of an irreversible chemical reaction with an oxidation intermediate ( $EC_{ir}$  mechanism).

During a detailed study of the redox behavior of dyes during a cyclic potential sweep, it was established that after the oxidation process, peaks of a new reversible redox pair appear on the cyclic voltammograms (except in the case of TAR). The corresponding experiment showed that these redox couples can be formed both after the process of oxidation of dyes and after the process of their reduction by the azo group. Based on the

obtained information, a general mechanism of oxidation of food azo dyes on the surface of a carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin was proposed.

**The fourth section** is devoted to the optimization of the conditions for the voltammetric determination of food azo dyes (TAR, YS, CAN, P4R, ARAC) on the developed sensor.

Using the volumetric method of modification, it was established that the maximum oxidation current of food dyes is achieved at 10 wt.% content of the modifier ( $\beta$ -cyclodextrin) in the carbon paste electrode. Using the Renedels-Shevchik equation, it was determined that the active surface area of the carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin is  $0.105 \text{ cm}^2$ , and the potential difference of the peaks of the standard system is 70 mV, which indicates good conductive capabilities of the developed sensor.

Using the approach of adsorption-inversion voltammetry, a modification is proposed that allows reducing the amount of solution for determination to 10  $\mu\text{l}$ , which significantly reduces the amount of chemical waste, the number of uses of analytical standards, and reduces the cost of determination. The cyclic voltammetry method was used to optimize such parameters as adsorption pH (TAR, YS, CAN, P4R, ARAC –  $\text{pH}_{\text{ads}}$  2) and pH of electrolysis (TAR, YS, P4R, ARAC –  $\text{pH}_{\text{elec.}}$  7; KAN –  $\text{pH}_{\text{elec.}}$  3). Square-wave potential sweep voltammetry was used as a quantitative method. After the optimization, the following values were selected: oscillation frequency 15 Hz for all dyes, oscillation amplitude — 50 mV (YS, CAN, ARAC) and 35 mV (P4R, TAR). 5 min was chosen as the optimal accumulation time for all dyes. The short- and long-term stability test showed satisfactory results for the determination of food azo dyes on a carbon paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin.

Under optimal conditions for the determination of food dyes on a carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin, a validation experiment was conducted and the main metrological characteristics of the sensor were established: the range of linearity (YS: 4.50-0.57  $\mu\text{g/ml}$  and 0.57-0.07  $\mu\text{g/ml}$ ; CAN: 5.00-0.30  $\mu\text{g/ml}$ ; TAR: 5.30-0.17  $\mu\text{g/ml}$ ; P4R: 3.00-0.19  $\mu\text{g/ml}$ ; ARAC: 5.00-0.16  $\mu\text{g/ml}$ ), LOD (YS: 42 ng/ml; CAN: 101 ng/ml; TAR : 60 ng/ml; P4R: 102 ng/ml; ARAC: 60 ng/ml), LOQ (YS: 140 ng/ml; CAN: 337 ng/ml; TAR: 200 ng/ml; P4R: 340 ng/ml; ARAC: 200 ng/ml), reproducibility (YS:

7.10 %; CAN: 8.80 %; TAR: 7.40 %; P4R: 6.90 %; ARAC: 7.20 %), recovery rate (YS: 96%; CAN: 93%; TAR: 93%; P4R: 96%; ARAC: 94%) and relative shift (YS: -4%; CAN: -7%; TAR: -7%; P4R: -4%; ARAC: -6%).

**The fifth chapter** is devoted to the approbation of the developed method for the determination of food dyes using a carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin. To test the developed methodology, commercially available food products were selected and divided into 5 classes: carbonated and non-carbonated sweet drinks, juices, jelly candies, low-alcohol strongly carbonated drinks and energy drinks. Using Fisher's test, it was shown that for all selected samples (except juice and jelly candy samples), the determination of dyes on a carbon paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin gives an error comparable to the error of HPLC determination. Thus, the carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin, developed in this way, is suitable for the determination of food azo dyes (TAR, YS, CAN, P4R, ARAC) in various food products.

Separate materials of the dissertation work were introduced into the educational process of the Department of Analytical and Toxicological Chemistry of the Odesa I.I. Mechnikova National University.

**Key words:** carbon-paste electrode,  $\beta$ -cyclodextrin, food azo dyes, surfactants, adsorption, modification, electrochemical methods of analysis.

### **List of publications**

#### *Articles in which the principal results of the thesis were published:*

1. A. N. Chebotarev, **K. V. Pliuta**, and D. V. Snigur, *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*, ChemistrySelect **5**, 3688 (2020).
2. **K. Pliuta**, A. Chebotarev, A. Pliuta, and D. Snigur, *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*, Electroanalysis **33**, 987 (2021).
3. **K. Pliuta** and D. Snigur, *Carbon-Paste Electrode Modified by  $\beta$ -Cyclodextrin as Sensor for Voltammetric Determination of Tartrazine and Carmoisine from One Drop*,

Anal. Sci. **38**, 1377 (2022).

4. **К. Плюта** та Д. Снігур, *До Питання Про Механізм Окиснення Азобарвників На Модифікованих Вугільно-Пастових Електродах*, Вісник ОНУ.Хімія **27**, 50 (2022).
5. **К. Pliuta** and D. Snigur, *Determination of Allura Red AC with a  $\beta$ -Cyclodextrin-Modified Carbon Paste Electrode*, ChemistrySelect **7**, e202203070 (2022).

***Works that additionally reflect the scientific results of the thesis:***

6. **К. Плюта**, Д. Снігур, та О. Чеботарьов, *Вольтамперометричне Визначення Барвника E129 На Модифікованому Катіонними ПАР Вугільно-Пастовому Електроді*, у XVIII Наукова Конференція «Львівські Хімічні Читання – 2021» (Львів, 2021), с. А5.
7. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод Модифікований  $\beta$ -Циклодекстрином Як Сенсор Для Вольтамперометричного Визначення Тартразину*, у XXIII Міжнародна Конференція Студентів, Аспірантів Та Молодих Вчених «Сучасні Проблеми Хімії» (Київ, 2022), с. 22.
8. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Кармоазину з Однієї Краплі На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді*, у I Міжнародна Наукова Конференція «Теоретичні Та Експериментальні Аспекти Сучасної Хімії Та Матеріалів» (Дніпро, 2022), с. 124.
9. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Спеціального Червоного АС з Однієї Краплі На Вугільно-Пастовому Електроді*, Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином, у VI Всеукраїнська Наукова Конференція «Актуальні Задачі Хімії: Дослідження Та Перспективи» Збірник Матеріалів Конференції (Житомир, 2022), с. 13.
10. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Деякі Особливості Окиснення Харчових Азобарвників На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді*, у VIII Наукова-Практичний Семінар Студентів, Аспірантів і Молодих Учених

*«Прикладні Аспекти Електрохімічного Аналізу» (Львів, 2022), с. 12.*

11. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод, Модифікований  $\beta$ -Циклодекстрином Для Визначення Азобарвників у Продуктах Харчування, у Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні Тенденції – 2022 (Київ, 2022), с. 22.*

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>11</b>
1.1. Харчові азобарвники: загальні відомості та практичне використання.....	11
1.1.1. Токсичність і вплив на живі організми та здоров'я людини.....	13
1.2. $\beta$ -циклодекстрин. Загальні властивості.....	17
1.2.1. Сорбенти, модифіковані $\beta$ -циклодекстрином для вилучення азобарвників.....	21
1.2.2. $\beta$ -циклодекстрин як модифікатор електродів.....	25
1.3. Методи визначення харчових азобарвників.....	30
1.3.1. Хроматографічні методи визначення.....	30
1.3.2. Спектроскопічні методи визначення.....	32
1.3.3. Електрофоретичні методи визначення.....	33
1.3.4. Вольтамперометричні методи визначення.....	34
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....</b>	<b>58</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>59</b>
<b>РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....</b>	<b>78</b>
2.1. Матеріали та реактиви.....	78
2.2. Прилади та обладнання .....	78
2.3. Приготування розчинів.....	79
2.3.1. Приготування стандартних розчинів барвників.....	79
2.3.2. Приготування буферного розчину Брітона-Робінсона.....	80
2.3.3. Приготування 0.1 М розчину хлориду калію.....	80
2.3.4. Приготування стандартного розчину гексаціаноферат(II)калію з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ М.....	80
2.3.5. Приготування робочого розчину гексаціаноферат(II)калію з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М у 0.1 М розчині хлориду калію.....	80
2.3.6. Приготування робочих розчинів харчових барвників.....	81
2.4. Приготування вугільно-пастового електрода.....	81
2.5. Методика експерименту.....	81
2.5.1. Встановлення розподілу та розміру частинок вугільного порошку.....	82
2.5.2. Встановлення оптимального складу сенсору.....	82

2.5.2.1.	Встановлення активної площі поверхні сенсору.....	82
2.5.3.	Дослідження редокс-поведінки азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.....	82
2.5.3.1.	Дослідження впливу рН на редокс-потенціали.....	82
2.5.3.2.	Дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу.....	82
2.5.4.	Оптимізація умов визначення харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.....	83
2.5.4.1.	Оптимізація рН адсорбції барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.....	83
2.5.4.2.	Оптимізація рН електролізу барвників ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.....	83
2.5.4.3.	Оптимізація параметрів квадратно-хвильової вольтамперометрії.....	83
2.5.4.3.1.	Встановлення оптимального значення амплітуди коливання ( $\Delta E$ )....	83
2.5.4.3.2.	Встановлення оптимального значення частоти коливання ( $\nu$ ).....	84
2.5.4.3.3.	Встановлення оптимального значення часу накопичення ( $t_{адс}$ ).....	84
2.5.4.3.4.	Встановлення оптимального значення швидкості розгортки потенціалу ( $\nu$ ).....	84
2.5.4.4.	Побудова калібрувальної кривої.....	85
2.5.5.	Визначення харчових азобарвників.....	85
2.5.5.1.	Визначення харчових барвників за допомогою ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.....	85
2.5.5.2.	Визначення харчових барвників за допомогою ВЕРХ.....	86
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	87
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	88
	<b>РОЗДІЛ 3. РЕДОКС-ПОВЕДІНКА ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ НА МОДИФІКОВАНОМУ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ.....</b>	<b>90</b>
3.1.	Циклічні вольтамперограми харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД...	90
3.2.	Вплив рН фонового електроліту.....	93
3.3.	Дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу.....	99
3.4.	Механізм окиснення харчових барвників на модифікованих ВПЕ.....	102
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	109
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	110
	<b>РОЗДІЛ 4. ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ, МОДИФІКОВАНОМУ <math>\beta</math>-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ.....</b>	<b>116</b>
4.1.	Оптимізація складу ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.....	116
4.2.	Умови вольтамперометричного визначення барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.....	120

4.2.1.	Оптимізація рН фонових електролітів.....	122
4.2.2.	Оптимізація параметрів квадратно-хвильової вольтамперометрії.....	124
4.2.3.	Дослідження стабільності сенсору.....	129
4.3.	Метрологічні характеристики сенсору ВПЕ/ $\beta$ -ЦД для визначення харчових азобарвників.....	131
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	136
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	137
	<b>РОЗДІЛ 5. ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ У ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОГО ЕЛЕКТРОДА, МОДИФІКОВАНОГО <math>\beta</math>-ЦИДКОДЕКСТРИНОМ.....</b>	<b>140</b>
5.1.	Перелік реальних об'єктів.....	140
5.2.	Хроматографічне визначення.....	143
5.3.	Вольтамперометричне визначення.....	143
5.4.	Статистичне порівняння отриманих результатів.....	145
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	149
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	151
	<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....</b>	<b>153</b>
	<b>ДОДАТКИ</b>	



**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

<b>ТАР</b>	- Тартразин
<b>ЖЗС</b>	- Жовтий “захід сонця”
<b>КАН</b>	- Кармоазин
<b>П4R</b>	- Понсо 4R
<b>СЧАГ</b>	- Спеціальний Червоний АГ
<b>ВЕРХ</b>	- високоефективна рідинна хроматографія
<b>АСТ</b>	- аспартатамінотрансфераза
<b>АЛТ</b>	- аланінамінотрансфераза
<b>ЦД</b>	- циклодекстрини
<b><math>\alpha</math>-ЦД</b>	- $\alpha$ -циклодекстрин
<b><math>\beta</math>-ЦД</b>	- $\beta$ -циклодекстрин
<b><math>\gamma</math>-ЦД</b>	- $\gamma$ -циклодекстрин
<b>ЯМР</b>	- ядерний магнітний резонанс
<b>ВПЕ</b>	- вугільно-пастовий електрод
<b>ІВМ</b>	- інверсійно-вольтамперометричний метод
<b>СВЕ</b>	- скловуглецевий електрод
<b>ТФЕ</b>	- твердофазна екстракція
<b>ПАР</b>	- поверхнево-активна речовина
<b>ДІВ</b>	- диференційно-імпульсна вольтамперометрія
<b>СЕМ</b>	- скануюча електронна мікроскопія
<b>МІП</b>	- молекулярно-імпрегновані полімери
<b>ТЕМ</b>	- трансмісійна електронна мікроскопія
<b>АСМ</b>	- атомно-силова мікроскопія
<b>ДБА</b>	- допований бором алмазний електрод
<b>КХВ</b>	- квадратно-хвильова вольтамперометрія

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день все більше уваги приділяється контролю за вмістом у продуктах харчування, воді та напоях, а також у фармацевтичних препаратах харчових добавок, зокрема й синтетичних барвників. Найбільш поширеною групою синтетичних харчових барвників є азосполуки: Тартразин – **ТАР**, Жовтий «захід сонця» – **ЖЗС**, Кармоазин – **КАН**, Понсо 4R – **П4R**, Спеціальний червоний AG – **СЧАГ**, які знайшли застосування для створення необхідного кольору більшості кондитерських виробів (цукерки, желе, морозиво, тощо), алкогольних та безалкогольних напоїв, а також й лікарських засобів. Негативний вплив харчових азобарвників на здоров'я тварин та людини, а саме підвищення окиснювального стресу ліпідів, стимулювання гіперактивності та зниження розумової діяльності, обумовлює необхідність їх визначення в продуктах споживання.

Арсенал сучасних аналітичних методів визначення харчових азобарвників включає спектрофотометрію, недоліком якої є необхідність розділення аналітів внаслідок перекривання їх смуг поглинання, а також високоефективну рідинну хроматографію та капілярний електрофорез, які не є експресними та вимагають висококваліфікованого персоналу та коштовних витратних матеріалів. В свою чергу, все більше уваги в останні роки привертають електрохімічні методи визначення синтетичних харчових азобарвників, зокрема й вольтамперометричні, що обумовлено їх простотою, чутливістю та експресністю. На нашу думку, особливої уваги заслуговують вугільно-пастові електроди (**ВПЕ**), які характеризуються широким робочим інтервалом потенціалів, простотою виготовлення та широкими можливостями як об'ємного, так і поверхневого модифікування пасти, а отже й цілеспрямованістю регулювання їх електрохімічних властивостей та спорідненості до аналіту.

Більшість фізико-хімічних властивостей синтетичних харчових барвників, зокрема кислотно-основні, комплексоутворюючі, тощо вивчені достатньо повно. Проте, їх електрохімічна поведінка і на сьогоднішній день є предметом досліджень та дискусій. Механізм відновлення азобарвників достатньо добре вивчений та

відбувається в дві стадії: спочатку азогрупа відновлюється до гідразогрупи, а потім – до аміногрупи із розривом зв'язку. В свою чергу, механізм окиснення азобарвників до кінця ще не встановлений, хоча все більша кількість методик їх вольтамперометричного визначення ґрунтується саме на процесах окиснення. До того ж не вичерпаним залишається потенціал мініатюризації вольтамперометричних методів, і зокрема шляхи зменшення кількостей використовуваних для дослідження розчинів.

Таким чином, створення мініатюризованих, простих, чутливих та селективних, а також економічно рентабельних та експресних методик вольтамперометричного визначення синтетичних харчових азобарвників з використанням модифікованих ВПЕ обумовлює актуальність теми дисертаційного дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими темами, програмами, планами.** Дисертаційна робота виконана 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).

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи полягає у деталізованому вивченні редокс-процесів за участю синтетичних харчових азобарвників на поверхні ВПЕ, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином та розробці простих, селективних та чутливих методик їх вольтамперометричного визначення.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Виготовити на основі ВПЕ, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином сенсору з покращеною адсорбційною спорідненістю до синтетичних харчових азобарвників (ТАР, ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ).
2. Вивчити особливості редокс-поведінки синтетичних харчових азобарвників

(ТАР, ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ) на поверхні модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином вугільно-пастового електрода.

3. Модифікувати метод інверсійної адсорбційної вольтамперометрії для зменшення кількості розчину для аналізу та проведення визначення з однієї краплини (10 мкл).

4. Визначити аналітичні характеристики запропонованого сенсору на основі ВПЕ, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином при його використанні у варіанті інверсійної адсорбційної вольтамперометрії з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу.

5. Розробити нові прості, чутливі та селективні вольтамперометричні методики визначення синтетичних харчових азобарвників на запропонованому сенсорі та апробувати їх при аналізі продуктів харчування.

*Об'єкт дослідження* – модифікований  $\beta$ -циклодекстрином ВПЕ з покращеною адсорбційною спорідненістю до синтетичних харчових азобарвників: ТАР, ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ.

*Предмет дослідження* – редокс-властивості синтетичних харчових азобарвників: ТАР, ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ на поверхні модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином ВПЕ та аналітичні характеристики нового сенсору.

*Методи дослідження* – циклічна вольтамперометрія, інверсійна адсорбційна вольтамперометрія з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу, потенціометрія, високоефективна рідинна хроматографія, лазерна дифрактометрія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вивчено особливості редокс-поведінки харчових барвників П4R, ТАР, ЖЗС, КАН та СЧАГ на ВПЕ, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином. Встановлено коефіцієнти переносу заряду, кількість протонів та електронів, які приймають участь у процесах їх окиснення. Показано, що харчові азобарвники (ТАР, ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ) окислюються за  $ES_{ir}$  механізмом з подальшою деструкцією молекули по азогрупі та утворенню нових електроактивних фрагментів (ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ). Запропоновано загальний механізм окиснення харчових азобарвників на модифікованих ВПЕ. Вперше виявлено зв'язок структури харчових азобарвників зі ступенем зворотності

процесу їх окиснення. Запропоновано підхід мініатюризації ІАВ, який дозволяє проводити аналіз із використанням однієї краплини розчину (10 мкл розчину), що суттєво зменшує кількість хімічних відходів та витрат аналітичних стандартів. Вперше використано запропонований підхід при визначенні харчових азобарвників на ВПЕ, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином, у продуктах харчування.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано новий сенсор на основі ВПЕ, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином із покращеною адсорбційною спорідненістю до синтетичних харчових азобарвників. Обґрунтовано можливість використання подібних сенсорів у мініатюризованому підході ІАВ, який відповідає принципам «зеленої хімії». Розроблено прості, селективні, чутливі, економічно рентабельні та екологічно привабливі методики вольтамперометричного із квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу визначення синтетичних харчових азобарвників з однієї краплини розчину. Розроблені вольтамперометричні методики апробовано при аналізі зразків харчових продуктів та напоїв й показано, що за своїми аналітичними характеристиками вони не поступаються, а в деяких випадках й перевершують відомі аналоги. Правильність отриманих експериментальних даних підтверджена порівнянням з результатами аналізу альтернативними методами.

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

**Особистий внесок здобувача.** Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз літературних даних, а також їх опрацювання виконані безпосередньо автором. Постановка мети і завдань дослідження, а також аналіз та узагальнення одержаних результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н. Д.В. Снігуром. Автор вдячний к.х.н., доц. О.М. Чеботарьову за постійну увагу до роботи та участь в обговоренні результатів досліджень.

**Апробація результатів дисертації.** Основні матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях: Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021» (Львів, 2021); Всеукраїнська наукова

конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи—2022» (Житомир, 2022); Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (Київ, 2022); Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2022); Міжнародна наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2022); Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу» (Львів, 2022).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у фахових періодичних наукових виданнях, із них 4 у виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus та 6 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури, який налічує 211 джерел та містить 33 рисунки, 17 таблиць і 3 додатки. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 173 сторінки машинописного тексту.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Харчові азобарвники: загальні відомості та практичне використання

Азобарвники - штучні барвники, які характеризуються наявністю функціональної групи (-N=N-), що об'єднує два симетричні та/або асиметричні азоалкільні чи арильні радикали [1].

Азобарвники є найбільшою за обсягом виробництва групою барвників сьогодні, та до того ж вони є найбільш використовуваними і складають понад 60% від загальної кількості барвників [1,2]. Азобарвники широко використовуються в текстильній, поліграфічній, паперовій, харчовій та фармацевтичній промисловості [2].

Більшість азобарвників синтезуються за реакцією діазотування ароматичного первинного аміну з наступним сполученням з одним або декількома електронно-збагаченими нуклеофілами [1]. Азогрупа може бути зв'язана з бензольними циклами, нафталінами, ароматичними гетероциклами або з енолізованими аліфатичними групами [1].

Загалом, хімічна структура азобарвника представлена основою, ауксохромними групами, хромоформними групами та солубілізуючими групами (рис. 1.1) [1]. Колір азобарвників визначається наявністю азогруп та пов'язаними з ними хромофорами та ауксохромами.

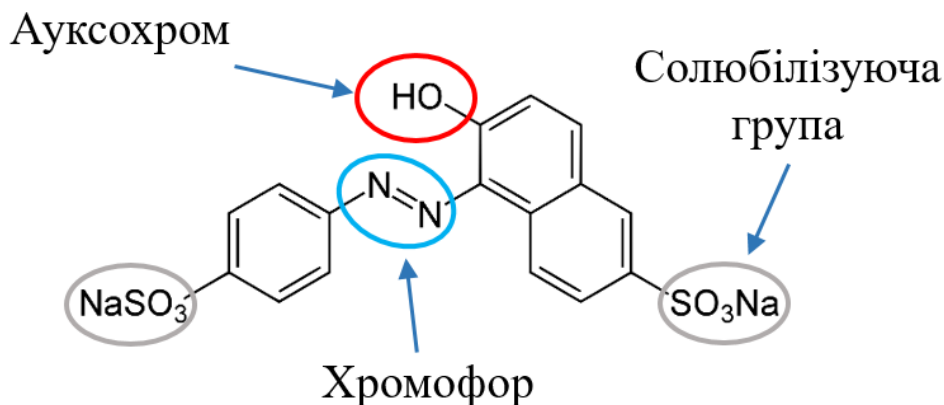
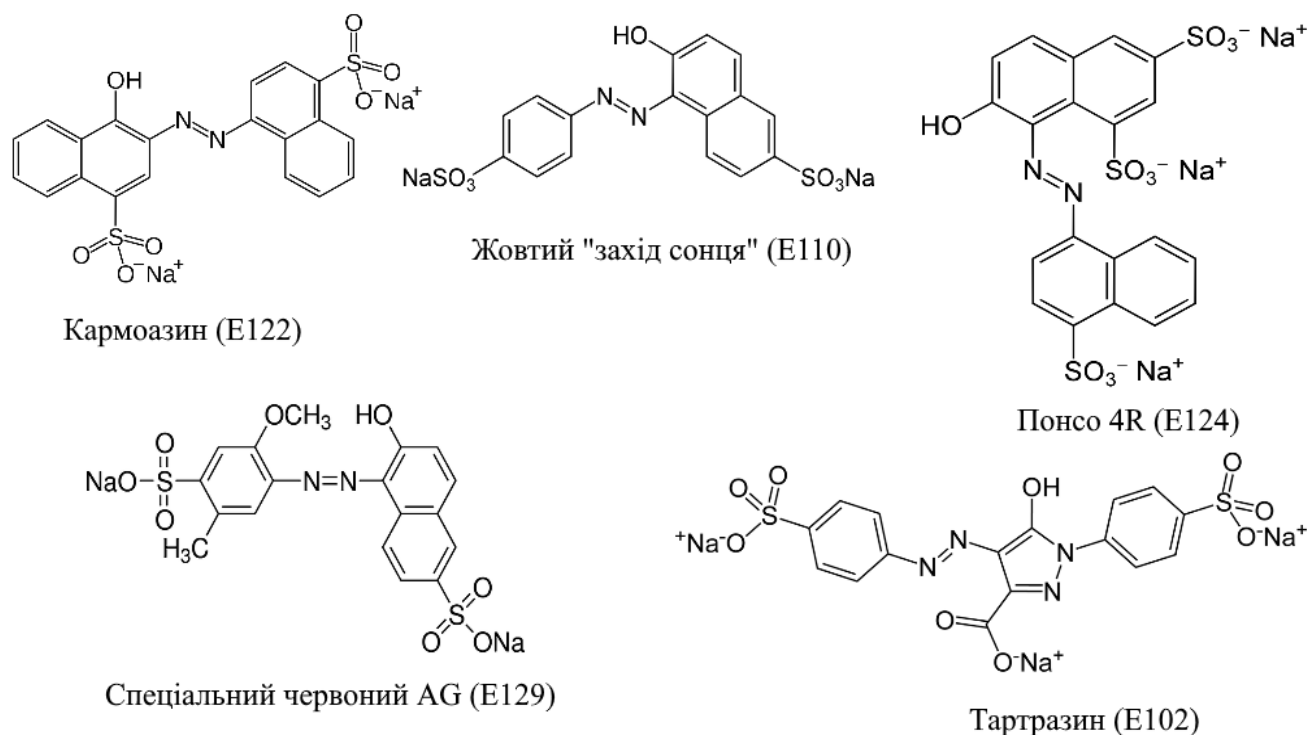


Рис. 1.1. Структурна формула ЖЗС

Серед усіх харчових азобарвників необхідно виділити п'ять найпоширеніших - ТАР, ЖЗС, КАН, П4R та СЧАГ (рис. 1.2) [3].



**Рис 1.2.** Структура найпоширеніших харчових азобарвників

ТАР є тринатрієвою сіллю 5-гідрокси-1-(4-сульфонатофеніл)-4-[(Е)-(4-сульфонатофеніл)діазеніл]-1Н-піразол-3-карбоксилату та застосовується для надання оранжево-жовтого кольору деяким десертам і солодоцям, картопляним і кукурудзяним чіпсам, мюслі, кукурудзяним пластівцям, локшині, соусу тартар, гірчиці, бульйонним кубикам, а також енергетичним і спортивним напоям. ТАР також додають до різних комерційно-доступних сумішей харчових барвників для надання потрібного кольору домашнім кулінарним виробам. ЖЗС є динатрієва сіль 6-гідрокси-5-[(4-сульфонатофеніл)діазеніл]нафталін-2-сульфонату — це оранжево-жовтий азобарвник, який додають до безалкогольних напоїв і десертів, таких як желе, кондитерських виробів, джемів, чіпсів, печива, морозива, локшини швидкого приготування та тощо. КАН динатрієва сіль 4-гідрокси-3-[(4-сульфонатофеніл)діазеніл]нафталін-1-сульфонату, червоний барвник, присутній у безалкогольних ароматизованих напоях, цукрових кондитерських виробках та йогуртах. Також КАН можуть додавати до соків для збільшення інтенсивності їх кольору. П4R є тринатрієва сіль 7-гідрокси-8-[(4-сульфонато



-нафтален-1-іл)діазеніл]нафталін-1,3-дисульфону — це червоний барвник, який використовується в основному для безалкогольних напоїв, кондитерських виробів, глазури, печива, морозива та тощо. СЧАГ є династрієва сіль (6-гідрокси-5-[(2-метокси-5-метил-4-сульфонатофеніл)діазеніл]нафталін-2-сульфонату, що присутній в чіпсах, печиві, безалкогольних ароматизованих напоях, десертах і йогуртах, солодошах, морозиві та джемах [3].

В цілому синтетичні азобарвники мають деякі переваги, а саме мала собівартість, здатність давати стійкий та яскравий колір, але неможливо не відмітити і їх недоліки.

Недоліками використання синтетичних барвників перш за все є їх потенційна токсичність. Також, завдяки їх стійкості, вони можуть виступати потенційними забруднювачами морських, річних та стічних вод. У наступному підрозділі буде більш детально розглянуто потенційну токсичність харчових азобарвників та вплив їх тривалого вживання на здоров'я людей та тварин.

### **1.1.1. Токсичність і вплив на живі організми та здоров'я людини**

Незважаючи на те, що суворі рекомендації щодо використання харчових добавок були сформульовані багатьма організаціями, такими як JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives-JECFA 82nd Meeting Summary and Conclusion, 2016), US FDA- CGMP (Current Good Manufacturing Practice-21 CFR 74.705) і EU (European Union-EFSA, 2009), безпека харчових барвників все ще обговорюється.

Первинні дослідження токсичності азобарвників були спрямовані здебільшого на здатність їх викликати ракові пухлини [4]. При тестуванні харчових азобарвників, в першу чергу, відзначали відсутність їх канцерогенної здібності, в порівнянні з жиророзчинними (наприклад, Судан I-III, Олійний Оранжевий SS, та інші), напівсульфованими (наприклад Понсо MX, Понсо 3R) чи бензидиновими азобарвниками (такими як, текстильні азобарвники: Прямий Синій 1, Жовтий Пігментний 12, Трипановий синій, Прямий Чорний 38 ті інші).

Останні при відновленні в кишечнику чи печінці утворювали бензидинові похідні, які є канцерогенами [4].

У 1983 році ІЕСФА, спираючись на наявні дані щодо токсичності харчових азобарвників, встановила значення максимально-допустимої добової дози у 0-4 мг/кг для ряду харчових моноазобарвників [5]. Слід зазначити, що на думку ІЕСФА харчові азобарвники показували негативний тест на мутагенність ДНК мишей, та загалом не проявляють канцерогенних властивостей.

У 2009 році Європейська агенція безпеки харчової продукції проводила повторну оцінку стосовно токсичності та використання таких харчових азобарвників як ЖЗС [6], П4R [7], ТАР [8], КАН [9] та СЧАГ [10].

Відповідно до їх висновку, лише для ЖЗС та П4R було тимчасово зменшено максимальну добову дозу до 1 та 0.7 мг/кг живої маси відповідно. Для інших харчових азобарвників комісія не знайшла достатньо достовірних результатів для зменшення максимальної добової дози.

У 2010 році група [11] проводила дослідження впливу азобарвників СЧАГ та Амаранту на ДНК мишей та щурів й встановила, що при пероральному введенні азобарвників мишам у концентрації від 1 до 10 мг/кг ушкоджувалася ДНК товстої кишки. Проте у щурів такий ефект не спостерігався навіть при дозі 1000 мг/кг. Аналогічні висновки отримані авторами [12].

Більш розгорнуті дослідження [13] впливу СЧАГ та ТАР, показали позитивний результат на ушкодження ДНК не тільки товстої кишки, а й сечового міхура та залозистому шлунку мишей.

Згідно даних [5,14,15] Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я діапазони добової дози деяких харчових азобарвників представленні у таблиці 1.1.

### Допустима добова доза харчових азобарвників

Барвник	Допустима добова доза, мг/кг	Джерело
ЖЗС	0-4	[14]
КАН	0-4	[5]
ТАР	0-10	[15]
П4R	0-4	[14]
СЧАГ	0-7	[15]

Варто відзначити деякі дослідження потенційних ризиків тривалого вживання барвників.

Наприклад, в роботі [16] встановлено, що вживання ТАР може визвати окислюваний стрес клітин головного мозку. Так, у дослідженнях впродовж 30 діб лабораторним мишам вводили добову дозу Тартразину (7.5 мг/кг), а після аналізу кліток головного мозку було встановлено зниження рівня білка в тканинах у всіх субрегіонах мозку (Cerebellum, Frontal Cortex, Hippocampus, Corpus Striatum), що вказує на сильно катаболічне середовище, оскільки зниження білкового профілю свідчить про стрес в метаболічній діяльності клітин і тканин й порушення синтезу білка у тварин.

В роботі [17] вивчено вплив ТАР при пероральному введенні мишам впродовж 90 днів. Відповідно до отриманих результатів було встановлено значуще збільшення концентрації загального протеїну, креатиніну та глюкози у сироватці крові. Також були виявлені структурні зміни клітин печінки та нирок, проте не було виявлено жодних змін в клітинах шлунку, що може бути пов'язано зі стійкістю азобарвників до деструкції в шлунковому соці [18].

Встановлено [19], що вживання ТАР у високій та середній дозі викликали у мишей нейротоксичність і дефіцит навчання та пам'яті, ймовірно це пов'язано зі стимуляцією продуктів перекисного окислення ліпідів і активних форм кисню,

інгібування ендогенних ферментів антиоксидантного захисту та гістопатологічного ураження головного мозку.

Автори [20] досліджували вплив ЖЗС та СЧАГ на мишах при пероральному вживанні барвників впродовж 30 днів та встановили їх можливу цитотоксичну активність. Так, при аналізі тканин лабораторних мишей, було встановлено збільшення рівню аспартат амінотрансферази (АСТ) та аланін амінотрансферази (АЛТ) у сироватці крові, що свідчить про пошкодження тканин печінки. Також було відзначено збільшення рівня креатиніну, сечовини та сечової кислоти, у мишах, які отримували ЖЗС та СЧАГ, що може свідчити про пошкодження нирок. До того ж спостерігалось збільшення окиснення ліпідів, та зменшення рівня антиоксидантів у мишей, які отримували ЖЗС та СЧАГ, що свідчить про збільшення окислювального стресу клітин.

Подібні результати про дію азобарвників на клітини печінки та нирок отримано групою вчених [21], які додатково вивчали особливості бактеріального розкладання азобарвників ЖЗС та КАН й показали, що під впливом культур молочнокислих бактерій ЖЗС і КАН розкладаються на 96-98% протягом 5-6 годин. За допомогою методу високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) в тандемі з мас-спектрометром було визначено, що продуктами розкладання азобарвників є аміно-ароматичні сполуки, які виявляють високу токсичність і мутагенність. Також авторами [21] досліджено вплив ЖЗС і КАН на щурів при пероральному прийомі азобарвників протягом 30 днів. Було встановлено, що ці барвники при тривалому прийомі викликають руйнування печінки, нирок та селезінки, про що свідчить збільшення кількості відповідних біомаркерів у сироватці крові.

У роботі [22] показано, що вживання ТАР та КАН призводить до збільшення АСТ та АЛТ у сироватці крові лабораторних мишей, що вказує на пошкодження клітин печінки. Авторі також відмічають збільшення концентрації креатиніну у сечі, що є наслідками пошкодження клітин нирок. Досліджуючи токсичність КАН та ТАР при пероральному введенні мишам, автори [23] встановили, що  $LD_{50}$  для КАН становить 4166.7 мг/кг живої маси. Для ТАР автори відмічають, що при

найбільшій дозі барвника в експерименті (6250 мг/кг живої маси) відсутня навіть часткова смерть досліджуваних мишей.

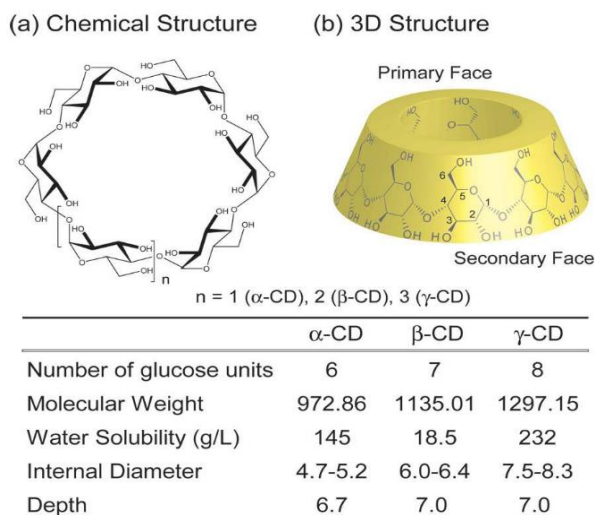
В цілому дослідження токсичності харчових азобарвників розрізнені та суперечливі, проте впевнено можна сказати, що надмірне та тривале їх вживання може прискорити пошкодження клітин печінки, нирок, кишківнику та підвищити кисневий стрес ліпідів та клітин головного мозку. До того ж надмірне вживання харчових азобарвників може бути причиною гіперактивності, алергічної реакції, а також зменшення розумової діяльності у людей та, особливо, у дітей.

## 1.2. $\beta$ -циклодекстрин. Загальні властивості

Циклодекстрини (ЦД)- це циклічні олігосахариди, що складаються з шести ( $\alpha$ -циклодекстрин ( $\alpha$ -ЦД)), семи – ( $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД)), восьми – ( $\gamma$ -циклодекстрин ( $\gamma$ -ЦД)) або більше одиниць глюкопіранози, пов'язаних  $\alpha$ -(1,4) зв'язками [24].

На теперішній час ЦД виготовляють в промислових масштабах. Шляхом ферментативного розкладання крохмалю під дією цикломальтодекстринглюканотрансферази, утворюються суміш шести-, семи- та восьми членних кілець, що відповідають  $\alpha$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД та  $\gamma$ -ЦД відповідно [25].

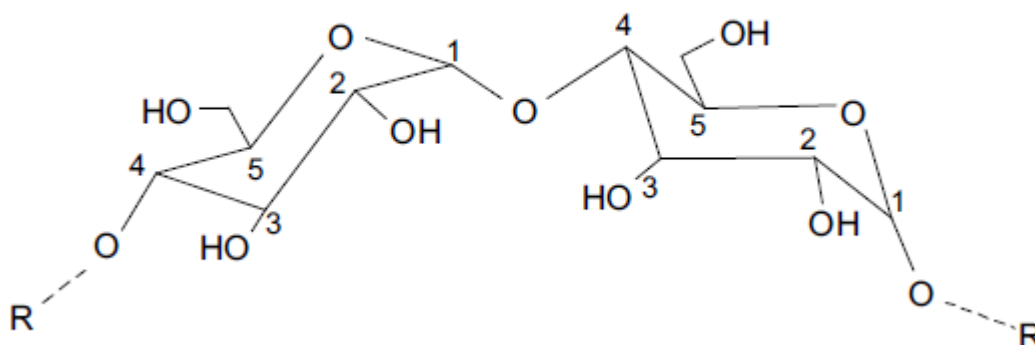
Серед ЦД, які використовуються на ринку, 97% припадає на  $\beta$ -ЦД через його обмежену розчинність, що робить легким відділення його від  $\alpha$ - і  $\gamma$ -ЦД. Всі три ЦД є кристалічними, гомогенними і негіроскопічними речовинами, тороподібні макрокільця, побудовані з глюкопіранозних ланок. Кільце являє собою циліндр або, точніше, конічний циліндр, який часто характеризується у формі усіченого конуса, а порожнина вистелена атомами Гідрогену і глікозидними кисневими містками. Незв'язуючі електронні пари глікозидних Оксигенових містків спрямовані всередину порожнини, створюючи там високу щільність електронів і надаючи їй деякі основні характеристики Льюїса (рис. 1.3) [24].



**Рис. 1.3.** Схематична структура циклодекстрину [27].

Група С-2-ОН однієї ланки глюкопіранози може утворювати водневий зв'язок з групою С-3-ОН сусідньої ланки глюкопіранози (рис. 1.4).

У молекулі ЦД ці вторинні зв'язки утворюють повний вторинний пояс, тому  $\beta$ -ЦД має досить жорстку структуру. Таке утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, ймовірно, пояснює те, що  $\beta$ -ЦД має саму низьку розчинність у воді з усіх ЦД. Пояс Н-зв'язку неповний в молекулі  $\alpha$ -ЦД, тому що одна ланка глюкопіранози знаходиться у викривленому положенні.



**Рис. 1.4.** Зображення фрагменту циклодекстрину [26].

Отже, замість шести можливих Н-зв'язків можуть утворюватися тільки чотири.  $\gamma$ -ЦД є некомпланарною, більш гнучкою структурою; отже, він є найбільш розчинним з трьох ЦД [26].

Таким чином ЦД є  $\alpha$ -1,4-пов'язані циклічні олігосахариди, які мають кільцеву структуру з гідрофільною зовнішньою поверхнею і ліпофільною порожниною, що забезпечує їм здатність утворювати нековалентні комплекси включення (по типу гість-господар) з молекулами відповідного розміру.

Завдяки цьому циклодекстрини знайшли широке використання у фармації [25], сенсоричі [27] та харчовій галузі [26,28]. Наприклад, в фармації ЦД використовують для стабілізації та підвищення розчинності фармацевтичних препаратів, та для адресної доставки ліків [25,29]. В харчовій галузі  $\beta$ -ЦД використовують для вилучення біоактивних компонентів, поліпшення органолептичних показників, збільшення окисної стійкості компонентів, тощо [26,28].

Нижче детальніше будуть розглянуті можливості взаємодії  $\beta$ -ЦД з азобарвниками. Так, наприклад, в роботі [30] були проведені дослідження щодо можливого утворення комплексів  $\beta$ -циклодекстрину з такими харчовими азобарвниками як ЖЗС, П4R, ТАР та КАН. Відповідно до отриманих даних щодо спектрів їх поглинання автори роблять висновок, що ці азобарвники мають тенденцію до утворення комплексів включення, але не було встановлено співвідношення  $\beta$ -ЦД:барвник та не встановлено константу стійкості комплексу. Досліджено здатність ряду азобарвників, які включали до своєї структури як бензеновий, так і нафталеновий фрагмент (в тому числі ЖЗС) утворювати комплекси включення з циклодекстринами [31,32]. Використовуючи  $^1\text{H}$  ЯМР та  $^{13}\text{C}$  ЯМР, авторами встановлено, що ці азобарвники утворювали комплекси включення зі співвідношенням барвник:циклодекстрин = 1:1. Відповідно до отриманих спектрів ЯМР зсув як протонів так і атомів Карбону не був локалізований у тій чи іншій частині молекули. Авторами відмічена специфічна орієнтація та ступінь свободи молекули барвника у порожнечі циклодекстрину при формуванні комплексів включення. Оскільки вибрані азобарвники мали розмір молекули більше ніж розмір порожнечі ЦД (виключає можливість включення усєї молекули у порожнечі) автори [31,32] припускають, що наявність зсувів на спектрі

ЯМР майже усіх атомів Водню та Карбону можна пояснити руйнуванням структури  $H_2O$  навколо молекули азобарвника в наслідок включення їх до гідрофобної порожнини. Підтвердженням цього є зіставлення спектрів  $^{13}C$  ЯМР комплексів включення барвника та його розчину в гідрофобному розчиннику.

Використовуючи мас-спектрометрію високої роздільної здатності з іонізацією електророзпиленням, авторами [33] було встановлено деякі характеристики комплексів включення ЦД з сульфованими азобарвниками. Так було встановлено, що  $\beta$ -ЦД утворює комплекси з ТАР та СЧАГ у співвідношенні 1:1. Зробивши ряд припущень щодо стану комплексів у газовій фазі, автори розраховали константи дисоціації комплексів ТАР та СЧАГ з  $\beta$ -ЦД, які дорівнюють  $1.12 \cdot 10^{-4}$  та  $6.50 \cdot 10^{-6}$  відповідно.

Здатність циклодекстринів утворювати комплекси включення з харчовими азобарвниками можна також підтвердити аналізуючи літературні джерела, присвячені їх визначенню за допомогою капілярного електрофорезу [34–37]. Насправді, для збільшення роздільної здатності в буферні розчини, під час електрофорезу, додають незначну кількість  $\beta$ -ЦД або його похідних. Саме утворення комплексів  $\beta$ -ЦД обумовлює збільшення розділення за рахунок зміни рухливості харчових барвників під дією електричного поля. Наприклад, у роботі [34] використання  $\beta$ -ЦД, як додатку до буферного розчину, дало змогу розділити до базової лінії піки СЧАГ та Індігокарміну. Авторами [36] показано, що використання гідроксипропіл- $\beta$ -ЦД дозволяє розділити такі барвники як П4R, Амарант та ТАР.

Для концентрування ЖЗС був запропонований твердофазний картридж виготовлений з полімеру на основі  $\beta$ -ЦД бутандіол дигліцидилового ефіру. Автори встановили оптимальні параметри вилучення, та показали працездатність метода при визначенні ЖЗС в зразках солодких напоїв, але час аналізу займав понад 90 хвилин [38].

Твердофазний картридж на основі іонних рідин та  $\beta$ -ЦД полімеру був використаний для концентрування та подальшого визначення методом ВЕРХ СЧАГ [39,40]. Автори відмічають, що оптимальне рН концентрування лежить у



діапазоні рН 2-4 та різко зменшується у лужному середовищі. В роботі [39] вивчено вплив рН на утворення комплексів включення СЧАГ з  $\beta$ -ЦД та встановлено склад комплексу (1:1) і константи дисоціації при рН 3 та рН 11 –  $6.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л та  $1.8 \cdot 10^{-4}$  моль/л відповідно. Автори [40] у своїх дослідженнях теж дійшли висновку, що СЧАГ утворює з  $\beta$ -ЦД комплекси складу 1:1 та розраховали константу дисоціації, яка дорівнює  $1.7 \cdot 10^{-4}$  (рН 4).

Для електрохімічного метода визначення П4R авторами [41] був запропонований сенсор на основі тривимірного графену декорованого  $\beta$ -ЦД. Автори також додатково вивчили взаємодію П4R з  $\beta$ -ЦД у розчинах та встановили, що склад комплексів включення є 1:1. Автори відмічають значний приріст чутливості порівняно з не модифікованим електродом, пов'язуючи це збільшенням концентрації азобарвника на поверхні сенсору за рахунок утворення комплексів включення.

### **1.2.1. Сорбенти, модифіковані $\beta$ -циклодекстрином для вилучення азобарвників**

В останні роки  $\beta$ -ЦД стають основою для розробок ефективних, специфічних та селективних сорбентів для вилучення різних азобарвників.

Підтвердженням цьому є робота, в якій полімер на основі  $\beta$ -ЦД використовувався як сорбент при визначенні ТАР методом твердофазної спектрофотометрії в солодких напоях [42]. Відмічено збільшення інтенсивності світлопоглинання у 8.3 рази при використанні полімеру з  $\beta$ -ЦД порівняно з розчином барвника. Авторами [42] встановлено, що максимальна інтенсивність поглинання спостерігається у кислому середовищі (рН 1-3), а різкий спад інтенсивності поглинання у нейтральному (рН 7) та лужному (рН 13) середовищі, що пов'язано іонізацією барвників, яке призводить до руйнування комплексів включення.

Для вилучення П4R групою вчених [43] був розроблений полімерний сорбент на основі  $\beta$ -ЦД та поліамідоаміна. Відповідно до отриманих результатів сорбція барвника на сорбенті описується ізотермою Ленгмюра та розраховане значення

вільної енергії Гіббса вказує на доцільність і спонтанний характер процесу адсорбції. Автори відмічають, що ступінь вилучення майже не залежить від рН до значення  $<5$ , та припускають, що у процесі адсорбції, ймовірно, одночасно домінують слабка сила Ван-Дер-Ваальса, водневий зв'язок, включення, димеризація, електростатичне притягнення тощо. Хоча автори стверджують, що мабуть основним механізмом сорбції виступають електростатичні взаємодії сульфогруп барвника та протонованих аміно-груп сорбенту, з іншого боку ті ж автори провели експеримент в тих самих умовах з  $\beta$ -циклодекстрин-епіхлорогідрин полімером та відмічають сорбцію П4R, що додатково підтвердило, що П4R може утворювати часткові комплекси включення з ЦД. Таким чином слід констатувати складний комплексний механізм сорбції з сорбентами із  $\beta$ -ЦД фрагментами.

Для вилучення з водних розчинів ТАР, ЖЗС та П4R групою авторів був розроблений магнітний сорбент на основі магнітного оксиду графену, який був поверхнево модифікований похідним  $\beta$ -ЦД та іонною рідиною [44]. Відповідно до отриманих результатів розроблений сорбент мав підвищені адсорбційні властивості по відношенню до аніонних азобарвників. При вивченні впливу рН на ступінь вилучення автори відмічають, що при рН більше 7 ступінь вилучення барвників різко падає, а максимальна ступінь вилучення для усіх барвників спостерігається при рН 2-3. Виходячи з цих даних, а також даних про дзета потенціали сорбенту при різних рН автори припускають, що головним фактором у механізмі адсорбції є електростатичні взаємодії. Проте необхідно відзначити, що експерименти по сорбції нейтрального барвника (Судан I) показали, що у механізмі сорбції азобарвників також суттєву роль відіграють гідрофобні сили, які обумовлюють утворення комплексу з порожнечою  $\beta$ -ЦД, а також водневі зв'язки між гідроксильною групою барвника та атомами кисню глюкопіранозного кільця.

В роботі [45] описано новий сорбент, що представляє собою  $\beta$ -ЦД зшитий нітрилтриоцтовою кислотою й пришитий на зшитий хітозан. Автори показали, що такий сорбент може бути одночасно ефективним при вилученні ртуті, метиленового помаранчевого та метиленового блакитного. Згідно з результатами,

отриманими авторами, сорбція метиленового помаранчевого відбувається в кислому середовищі, за рахунок електростатичних взаємодій між позитивно зарядженою поверхнею сорбенту та сульфогрупою барвника. Сорбція ртуті та метиленового блакитного спостерігається при більш високих рН (від 6) і відбувається для ртуті за рахунок хелатування, а для метиленового блакитного внаслідок утворення супрамолекулярного комплексу з  $\beta$ -ЦД.

У роботі [46] автори запропонували зшитий полімерний сорбент на основі  $\beta$ -ЦД для вилучення деяких водорозчинних азобарвників. Запропонований сорбент характеризується ступенем вилучення від 35% до 52% для таких азобарвників як Титановий Жовтий, Тропеолін 000, Метиленовий помаранчевий та Прямий Синій 71. На жаль, автори не пояснюють механізм сорбції азобарвників на запропонованому сорбенті. Виходячи із умов сорбції (рН 11), можна очікувати повну іонізацію молекул азобарвників, та зробити припущення, що механізм сорбції обумовлений електростатичними взаємодіями.

В іншій роботі тієї ж групи авторів [47] був отриманий ряд зшитих сорбентів на основі  $\beta$ -ЦД з використанням гексаметилендіізоціанатом, та досліджено їх сорбційну здатність по відношенню до таких сульфованих азобарвників як Прямий Фіолетовий 51, Метилловий Помаранчевий та Тропеолін 000. Автори відмічають, що ступінь вилучення для азобарвників становить 40-80% у дуже лужному середовищі. Відзначено, що ступінь вилучення для Прямого Фіолетового 51 зростає з 35% до 75-80% зі збільшенням рН від 5 до 11. Виходячи з отриманих даних стверджується, що основна роль сорбції аніонних азобарвників (на отриманих сорбентах) полягає в утворенні водневих зв'язків за рахунок амідних і гідроксильних протонів сорбенту, але також не виключається утворення супрамолекулярних комплексів.

Авторами [48] також одержано зшиті сорбенти на основі  $\beta$ -ЦД та гексаметилендіізоціанатом і вивчено їх сорбційну здатність по відношенню до сульфованих азобарвників, таких як Блакитний Еванс та Чикаго Небесно-синій. На відмінну від досліджень [46,47], які використовували сорбент того ж типу, в цій роботі автори відмічали зменшення ступеня вилучення при збільшенні рН

середовища. Так, при збільшенні рН з 2 до 8 ступінь вилучення зменшувалась з 45% до 20%. Автори відмічають, що таку залежність можна пояснити збільшенням концентрації  $\text{OH}^-$  при переході до більш лужного середовища, які вступають до конкурентної сорбції з аніонними азобарвниками.

Сорбент на основі  $\beta$ -ЦД та хітозану був синтезований групою [49] для вилучення метилового помаранчевого. Як стверджують автори при сорбції барвника на запропонованому сорбенті в ІЧ спектрі спостерігалось зменшення інтенсивності коливань  $\text{N}=\text{N}$  та  $\text{S}=\text{O}$ , що можна пов'язати з руйнуванням  $\pi$ - $\pi$  зв'язку азогрупи електронною хмарою з порожнечі циклодекстрину, тоді як сульфогрупа барвника адсорбується на сусідніх аміногрупах хітозану. Показано, що зі збільшенням рН середовища, ефективність сорбції поступово падає та при рН >9 спостерігається різке падіння, що обумовлено надлишком гідроксильних груп, які займають поверхню сорбенту та спонукають до електростатичного відштовхування між сорбентом та молекулами барвника. Також автори порівняли ступінь вилучення сорбентів, які були синтезовані з хітозану та при відсутності  $\beta$ -ЦД і отримали ступінь вилучення 91% та 12% відповідно, що вказує на важливу роль в механізмі сорбції, як електростатичних взаємодій між сульфогрупою та аміногрупою, так і утворення комплексів включення барвника та ЦД.

Відомими є сорбенти на основі багат шарових вуглецевих нанотрубок з пришитими на поверхню молекулами  $\beta$ -ЦД [50]. Отриманий сорбент автори використали для сорбції таких азобарвників як метиловий помаранчевий, дисперсійний червоний 1 та кислотний синій 113. При вивченні впливу рН на ступінь сорбції азобарвників встановлено, що вона має максимум при рН 6-8. Необхідно зазначити, що для деяких барвників при збільшенні рН з 3 до 6 ступінь вилучення збільшується на 5-10% (з 86-90% до 95-98%).

Виходячи з викладеного вище, та, ґрунтуючись на роботах [30–33,38,39,43] можна стверджувати, що  $\beta$ -ЦД має тенденцію до утворення комплексів включення з сульфованими азобарвниками та може бути використаний як сорбент, його основа або модифікатор поверхні для вилучення таких азобарвників як ЖЗС, П4R, ТАР, КАН та СЧАГ з водних розчинів.

### 1.2.2. $\beta$ -циклодекстрин як модифікатор електродів

Циклодекстрини також нашли використання і у вольтамперометричних методах аналізу [51–59]. Так авторами [53] був запропонований простий сенсор на основі вугільно-пастового електроду, об'ємно-модифікований  $\beta$ -ЦД для визначення трициклічних антидепресантів (тіорідазин, триміпрамін, іміпрамін). Автори відмічають збільшення чутливості визначення (порівняно з не модифікованим електродом) за рахунок утворення комплексів включення між аналітами та  $\beta$ -ЦД. Використовуючи диференційно-імпульсну вольтамперометрію, автори на основі запропонованого сенсора розробили методику визначення трициклічних антидепресантів у фармацевтичних препаратах на рівні мікро- та субмікримольних концентрацій.

В роботі [55] на основі вугільно-пастового електроду, модифікованого вугільними нанотрубками та  $\beta$ -ЦД, був розроблений потенціометричний сенсор для визначення піроксикаму – нестероїдного протизапального препарату. В даному сенсорі  $\beta$ -ЦД виступає у якості іонофора завдяки здатності утворювати комплекси гість-господар. Розроблений сенсор показав високу чутливість до аналіту, та був використаний для визначення його у фармацевтичних препаратах методом потенціометричного титрування.

Вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\beta$ -ЦД був запропонований і для визначення бісфенолу А [54,59]. Автори відмічають збільшення сигналу модифікованого сенсору за рахунок утворення комплексів гість-господар. Це ствердження також можливо підтвердити лінійною залежністю між струмом окислення бісфенолу А та швидкістю розгортки потенціалу, що вказує на адсорбційну природу струму. Використовуючи модифікований сенсор запропоновано спосіб визначення бісфенолу А у діапазоні 0.1-11 мкМ з межею виявлення (LOD) 83 нМ.

Інший вугільно-пастовий електрод, модифікований графеном та  $\beta$ -ЦД, для визначення 2-, та 3-хлорфенолу був запропонований авторами [60]. Зазначено, що використання  $\beta$ -ЦД збільшує опір передачі заряду сенсора, його використання

збільшує сигнали окиснення обох аналітів за рахунок утворення комплексів включення.

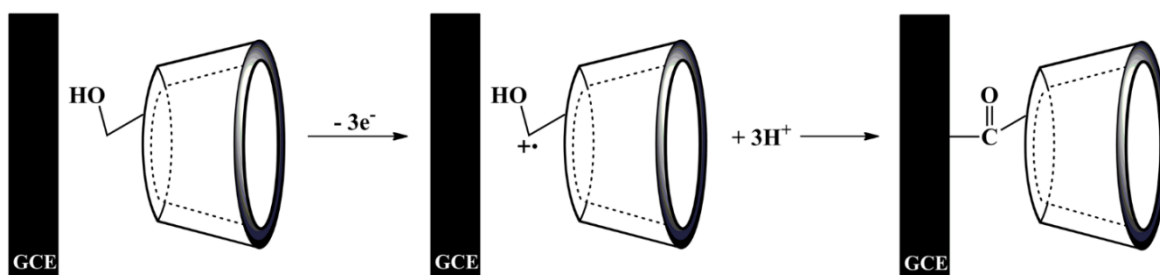
В роботі [51] запропоновано сенсор на основі  $\beta$ -ЦД та відновленого оксиду графену для визначення свинцю інверсійно-вольтамперометричним методом (ІВМ). Автори відмічають, що розроблений сенсор має в 3 рази більший сигнал, ніж не модифікований електрод. Автори [51] це пояснюють по-перше тим, що використання  $\beta$ -ЦД в парі з відновленим оксидом графену, збільшує його стійкість у водних суспензіях та запобігає його агломерації, а це, в свою чергу, збільшує відтворюваність модифікування. По-друге, автори [51] стверджують, що іони Плюмбуму утворюють комплекси гість-господар з  $\beta$ -ЦД, проте не наводять жодних доказів тому. Використовуючи інверсійну диференційно-імпульсну вольтамперометрію, модифікований сенсор дає змогу визначати іони Плюмбуму (Pb) на рівні 1-100 нМ [51]. Подібний сенсор також було використано для визначення азобарвника Судан I [61]. Запропоновано сенсор на основі скловуглецевого електроду (СВЕ), на поверхню якого був нанесений шар композиту графен/ $\beta$ -ЦД, а також наночастинки платини [61]. Використання такого композиту дозволило значно збільшити струм окиснення Судану I порівняно з не модифікованим електродом, що можна пояснити збільшенням константи швидкості перенесення електрона за рахунок листів графену і наночастинок платини та утворенням комплексів включення між азобарвником та  $\beta$ -ЦД.

Ще один сенсор на основі ВПЕ, модифікований іонними рідинами,  $\beta$ -ЦД та наночастинами золота було запропоновано для визначення норадреналіну у діапазоні від 0.05 мкМ до 10 мкМ [56].

Для визначення кверцетину запропоновано сенсор на основі скловуглецевого електроду, модифікованого амінованими графеновими квантовими точками, тіолованим  $\beta$ -ЦД і наночастинами золота [58]. Підвищення чутливості порівняно з не модифікованим електродом автори пов'язують комплексною дією модифікаторів. Розроблений сенсор є високочутливим та придатним для визначення кверцетину в діапазоні 1-210 нМ [58].

Для циклодекстринів відмічається також здатність до електрополімеризації [62], яка ініціюється окисленням мономеру з утворенням катіон-радикалу. Далі два катіон-радикали можуть утворювати між собою димер. Це сполучення між катіон-радикалами може відбуватися через зв'язки С-С, N-N або С-N. Процес окиснення повторюється з утворенням подальших тримерів, олігомерів та полімерів. На властивості отриманих полімерів під час електрополімеризації впливають багато факторів, основні із яких це - концентрація мономеру у розчині, кислотність середовища, склад фонового електроліту, швидкість та діапазон розгортки потенціалу, кількість циклів розгортки потенціалу тощо [63].

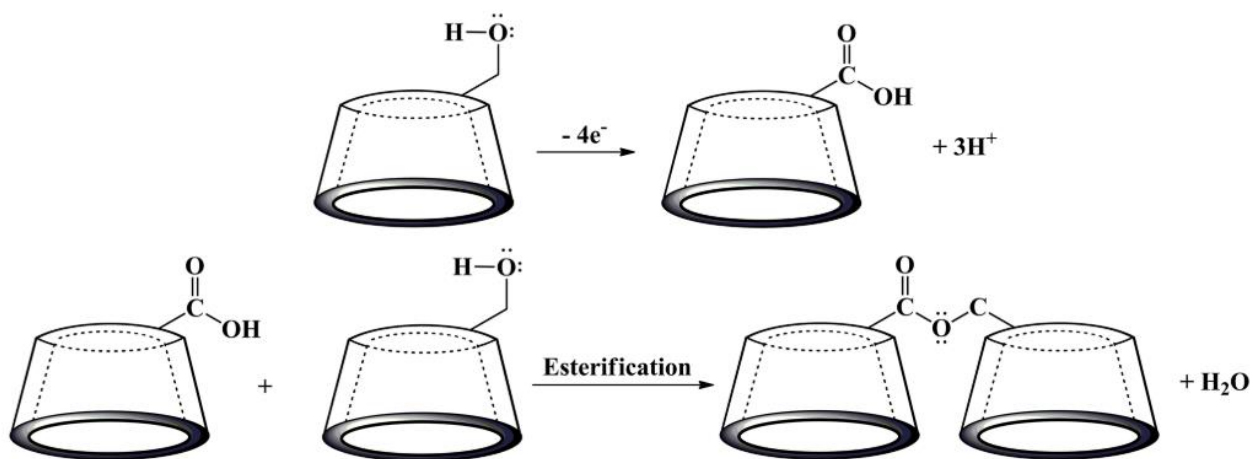
Досліджено електрополімеризацію циклодекстринів на вугільно-пастовому [64] і скловуглецевому [62] електродах. В обох випадках автори розділили процес електрополімеризації на два етапи. На першому етапі відбувається закріплення молекул  $\beta$ -ЦД на поверхні електрода за рахунок взаємодії полярних груп, головним чином первинних ОН-груп, які при достатньо анодному потенціалі можуть частково окиснюватись з утворенням катіон-радикалів та через ковалентний зв'язок закріплюються на поверхні електрода з утворенням кетону (рис. 1.5).



**Рис. 1.5.** Схема запропонованого механізму першого етапу електрополімеризації  $\beta$ -ЦД на поверхні СВЕ [62].

На другому етапі проходить процес олігомеризації та полімеризації. При достатньому анодному потенціалі проходять процеси окиснення первинної гідроксильної групи до утворення альдегідної чи карбоксильної. Потім окиснена молекула  $\beta$ -ЦД вступає до реакції естерифікації з не окисненою формою,

утворюючи димер. Далі, при послідовних вольтамперометричних циклах процес повторюється, що приводить до наростання полімерного ланцюгу (рис. 1.6).



**Рис. 1.6.** Схема другого етапу електрополімеризації  $\beta$ -ЦД на поверхні СВЕ [62].

Описано низку сенсорів, для виготовлення яких використано техніку електрополімеризації  $\beta$ -ЦД на поверхні електроду [52,65–70].

Авторами [68] для визначення сечової кислота запропоновано сенсор на основі скловуглецевого електроду, модифікованого шаром вуглецевих нанотрубок та Нафіона з електрополімеризованим  $\beta$ -ЦД. Відмічено збільшення чутливості визначення завдяки утворенню комплексів включення між  $\beta$ -ЦД та сечовою кислотою.

В роботі [52] на поверхні ВПЕ проводили електрополімеризацію  $\beta$ -ЦД та L-аргініну для виготовлення сенсору при визначенні ципрофлоксацину. Цікаво відзначити, що автори у тій самій манері провели електрополімеризацію на поверхні електроду як окремо  $\beta$ -ЦД, так і L-аргініну. Виходячи із отриманих даних електрохімічної імпедансної спектроскопії електрод з електрополімеризованим  $\beta$ -ЦД має більший опір перенесення електрона порівняно з не модифікованим електродом. В свою чергу, сенсор з електрополімеризованим L-аргініном має значно менший опір переносу електрона порівняно з не модифікованим електродом і незначно поступається сенсору з електрополімеризованим  $\beta$ -ЦД та L-аргініном. Тобто використання тільки  $\beta$ -ЦД при електрополімеризації значно знижує гетерогенну константу швидкості перенесення електрона за рахунок блокування поверхні електроду.



Автори [65] запропонували сенсор на основі вугільно-пастового електроду з електрополімеризованим  $\alpha$ -ЦД та відзначають збільшення швидкості передачі електрона з поверхні. Так, порівнюючи редокс-поведінку  $K_3[Fe(CN)_6]$  на різних електродах, автори стверджують, що на модифікованому  $\alpha$ -ЦД сенсорі струм окиснення/відновлення збільшився у 4 рази, а різниця між піками зменшилася на 16 мВ. Розроблений сенсор використано для визначення метронідазолу та показано, що він дає змогу аналізувати майже в 50 разів нижчу концентрацію аналіту, ніж не модифікований електрод.

Виходячи з даних роботи [66], можна дійти висновку, що електрополімеризований  $\beta$ -ЦД збільшує швидкість перенесення електрону. Автори [66] запропонували сенсор на основі друкованого електрода, модифікованого відновленим оксидом графену та електрополімеризованим  $\beta$ -ЦД для визначення аскорбінової кислоти, дофаміну і сечової кислоти.

Подібний сенсор розроблено групою авторів [67], але в якості робочого електроду було використано скловуглецевий. Цікаво відзначити, що на відміну від роботи [66], автори стверджують, що електрополімеризація  $\beta$ -ЦД в значній ступені збільшує опір електрода до перенесення електрона. Як відмічають автори [67] струм окиснення гатифлоксацину збільшився у 13 разів порівняно з не модифікованим електродом.

Запропоновано СВЕ, модифікований відновленим оксидом графену та електрополімеризованим  $\beta$ -ЦД для визначення неонікотинідов (імідаклоприд, тіаметоксам, клотіанідін) [70]. Встановлено оптимальні умови проведення електрополімеризації  $\beta$ -ЦД, та досліджено вплив вмісту відновленого оксиду графену й нафіону на струм окиснення неонікотинідов. За оптимальних умов, модифікований сенсор характеризується струмом окиснення від 3.5 до 10 разів (в залежності від конкретного неонікотиніда). В першу чергу, це обумовлено утворенням комплексів включення між аналітами та полімерним шаром  $\beta$ -ЦД. Розроблений сенсор апробовано при визначенні трьох неонікотинідов у зразках меду. Для визначення імідаклоприду запропоновано скловуглецевий електрод, модифікований тільки електрополімеризованим  $\beta$ -ЦД [69], який показав

підвищення чутливості майже в 10 разів порівняно з не модифікованим електродом.

В цілому слід констатувати, що циклодекстрини в вольтамперометричних сенсорах використовують в першу чергу завдяки їх здатності утворювати комплекси включення з аналітами [53–55], що в свою чергу призводить до підвищення селективності та чутливості сенсорів.

### **1.3. Методи визначення харчових азобарвників**

Відповідно до літературних джерел при визначенні харчових азобарвників у різних об'єктах найчастіше використовують хроматографічні, спектрофотометричні, електрофоретичні та електрохімічні методи.

#### **1.3.1. Хроматографічні методи визначення**

Хроматографічні методи аналізу відрізняються високою чутливістю, селективністю, відтворюваністю та здатністю до одночасного визначення кількох аналітів. З іншого боку, хроматографічні методи потребують коштовного обладнання, використання органічних розчинників високої чистоти, складної та тривалої пробопідготовки, зокрема для відокремлення визначуваних речовин від компонентів матриці.

Відповідно до літературних джерел найчастіше при хроматографічному визначенні харчових азобарвників використовують обернено-фазову систему [71–85]. В якості стаціонарної фази частіше за все виступає силікагель, модифікований октадецилсиланом з різним відсотковим вмістом Вуглецю [71,74,77,82,84,86]. Для детектування харчових барвників використовують спектроскопічні детектори у видимій області світла [72,79,82,83,85], рідше мас-спектрометричні детектори [78,82]. В якості рухомої фази найчастіше використовують суміші ацетатних буферних розчинів з рН 4.5-7.5 із метанолом або ацетонітрилом, як у ізократичному [71], так і градієнтному [78,79,82,83,85] режимах.

В літературі описані хроматографічні методи визначення багатокомпонентних сумішей барвників різної природи, таких як трифенілметанові [74,77,79,82], індигоїдні [77,79,82,85] та азобарвники [73,77,79,82,83,85,87]. Описані методики визначення їх у різних об'єктах, зокрема у солодких напоях [79,82,85], солодошах [79,82,85], йогуртах [76], желе [85], джемах [79] та м'ясі [83,86,87].

Наприклад, авторами [79] запропонований хроматографічний метод для визначення 13 синтетичних барвників в солодких та алкогольних напоях, джемах, солодошах. Для розділення усіх барвників автори використовували С-18 колонку, а в якості елюентів: ацетатний буфер (0.1 М, рН=7.5) та суміш метанолу й ацетонітрилу (80/20 об.%) у градієнтному режимі. Лінійність градувальних графіків складала від 20 мкг/мл до 0.020 мкг/мл, а межа виявлення - від 2 до 20 нг/мл. Метод було провалідовано на різних зразках солодошів та напоїв. Незважаючи на відносну простоту методу, час хроматографування складав 43 хв, а для отримання стабільної базової лінії потрібно не менше однієї години.

Запропоновано використовувати амінопропіловий картридж для твердофазної екстракції (ТФЕ) при визначенні 9 харчових барвників у різних зразках (солодкі напої, порошок желе, желейні цукерки, тощо) [85]. Автори [85] також використовували С-18 колонку та суміш ацетатного буферу з органічними розчинниками у якості рухомої фази. Автори стверджують, що отримані значення меж визначення були від 1.00 до 2.50 мкг/г в залежності від барвника.

Автори [74] запропонували подібний хроматографічний метод визначення для 13 барвників в таких зразках як джем, йогурт та солодкі напої. У якості розчину для екстракції автори запропонували суміш води та метанолу (1:3), що містила 10 мМ NaOH. Відповідно до отриманих результатів коефіцієнт вилучення для п'яти барвників в усіх зразках в середньому складав 80-105%, а межа визначення становить 0.50 мкг/г, за винятком ТАР, для якого гранична концентрація визначення складала 5.00 мкг/г у джемі та йогурті, та 2.50 мкг/г у солодких напоях.

### 1.3.2. Спектроскопічні методи визначення

Одними з доступних та надійних методів визначення харчових барвників є спектрофотометричні. Вони відрізняються простотою, експресністю та достатньою чутливістю, а обладнання, що зазвичай використовують, має помірну ціну. Основним недоліком використання спектрофотометричних методів при аналізі барвників є неможливість (в більшості випадків) прямого визначення одразу кількох барвників. Відповідно до [88] спектри поглинання у видимій області для таких барвників як ЖЗС, П4R, КАН, СЧАГ та ТАР повністю перекриваються, тому їх визначення, навіть у бінарних системах суттєво ускладнюється. Для вирішення цієї проблеми в літературних джерелах описані такі підходи як, використання першої похідної та першої похідної відношення спектрів поглинання [89–93], другої похідної спектрів поглинання [94], хемометричних алгоритмів [95,96] або прямої спектроскопії з використанням попереднього вилучення та концентрування визначуваного барвника [95,97].

Наприклад, метод першої похідної та першої похідної відношення спектрів поглинання використовувався для визначення при одночасному вмісті таких пар барвників як ЖЗС та ТАР [89,90], ЖЗС та Амарант [89], П4R та Амарант [91], П4R та КАН [92], а також СЧАГ та П4R [93]. Слід констатувати, що такий підхід придатний для визначення цих барвників у відносно простих матрицях (солодкі напої).

Хемометричні алгоритми, такі як оберненні найменші квадрати, та часткові найменші квадрати були використані, наприклад, при одночасному визначенні таких трьох барвників як ТАР, ЖЗС та СЧАГ [94], а також СЧАГ при вмісті інших компонентів, які накладаються на спектри поглинання барвника [95]. Перераховані алгоритми можуть бути застосовані при визначенні барвників у суміші, проте вони потребують певних навичок від аналітика для опрацювання отриманих даних.

Поєднання міцелярної екстракції та хемометричного алгоритму ортогональної корекції сигналу з використанням методу часткових найменших квадратів було

запропоновано для одночасного визначення КАН та СЧАГ в таких об'єктах як солодкі напої, солодоші, желейні цукерки [96].

Головними недоліками похідної спектрофотометрії є відсутність робастності, низька відтворюваність та велика залежність від характеристик обладнання та умов реєстрації спектрів нульового порядку (швидкість сканування, ширина щілини, тощо). Тому для кожного випадку необхідно повторно проводити оптимізацію умов реєстрації сигналу. Також відмічається, що заважаючі компоненти матриці можуть додатково змінювати спектри поглинання, що ускладнює визначення. В деяких випадках для проведення аналізу методом похідної спектрофотометрії необхідно використовувати додаткові програми для опрацювання експериментальних даних, що збільшує час аналізу, а також ризик проявів людського фактору [98]. При використанні хемометричних методів головними недоліками є складний математичний апарат, який потребує певних навичок для інтерпретації результатів аналізу, а також вміння розрізняти помилки при розрахунку. Також для використання хемометричних методів часто необхідно специфічне програмне забезпечення та попереднє отримання вхідних даних за спланованим певним чином експериментом будування моделі.

### **1.3.3. Електрофоретичні методи визначення**

Іншим методом аналізу, який дозволяє одночасно визначати деякі харчові барвники є капілярний електрофорез. Описані методи визначення суміші барвників у зразках молочної продукції [34], солодких [99], спортивних [100] та алкогольних напоях [101], а також у консервованих фруктах [36], воді [37] тощо.

В середньому електрофоретичний аналіз суміші барвників триває 10 хвилин [34,36,102], але після отримання кожної електрофореграми скляний капіляр необхідно регенерувати буферними розчинами, тому час проведення одного визначення збільшується до 30-40 хв [34,101].

Для визначення харчових азобарвників у молочних напоях автори використовують поліамідний картридж для ТФЕ [34]. У випадку консервованих фруктів рекомендовано проводити екстракцію водно-етанольним розчином, а

потім сорбувати барвники на поліамідному порошку. Десорбцію барвників з десорбату/елюату проводили лужним водним розчином, аліквоту висушували досуха, перерозчиняли у воді та проводили електрофорез [36]. Для визначення барвників у солодких напоях необхідне попереднє концентрування наночастинками силікагелю, модифікованого діаміновими групами [102]. Аналогічно при аналізі алкогольних напоїв необхідне вилучення та концентрування барвників за допомогою ТФЕ [101].

В цілому, електрофоретичні методи дозволяють визначати харчові барвники у межах їх концентрації від 0.10 до 50 мкл/мл [34,36,102] без значних вад у електрофореграммі. Показано, що межа визначення лежить у діапазоні 0.10-5.00 мкг/мл [34,36,102]. Варто також зазначити, що майже у всіх методиках визначення необхідним є попереднє концентрування харчових барвників.

#### **1.3.4. Вольтамперометричні методи визначення**

Вольтамперометричні методи аналізу мають таку перевагу як, відносно дешеве обладнання, а його легкість та компактність робить можливим проведення аналізу на місці. До того ж вольтамперометричні методи аналізу відрізняються високою чутливістю, простотою та відтворюваністю.

За останні 20 років було запропоновано безліч електрохімічних сенсорів для визначення харчових азобарвників. Вони являють собою як відносно прості сенсори, тобто ті, які мали один чи два модифікатори, так і більш складні системи, виготовлення яких проходило в декілька етапів.

У більшості ранніх робіт щодо електрохімічного визначення харчових азобарвників авторами здебільшого використовувалися ртутні електроди як робочі. При цьому електрохімічну реакцію відновлення азогрупи [103] на поверхні ртутних електродів використовували як для якісного, так і для кількісного визначення барвників [104–107]. Головним недоліком таких сенсорів можна вважати використання токсичної ртуті. Інший недолік - це близькість потенціалів відновлення азогрупи, що приводило до перекривання вольтамперометричних піків і суттєво ускладнювало одночасне визначення декількох барвників. Для

вирішення цього питання рекомендовано використовувати узагальнений стандартний метод добавок [104] або метод вольтамперометрії з похідним коефіцієнтом [105]. Ретельний підбір фонового електроліту теж дозволяє розділити вольтамперометричні піки деяких пар барвників [106,107]. Також, використання поверхнево-активних речовин (ПАР) може сприяти підвищенню чутливості визначення та розділенню піків на вольтамперограмі. Наприклад, використання цетилпіридиній броміду покращує розділення ТАР та ЖЗС, хоча і призводить, в даному випадку, до зменшення чутливості [108].

Для зменшення використання токсичної ртуті запропоновано сенсор на основі срібного електрода, на поверхню якого наносили краплю ртуті (т.зв. амальгамні електроди) [109]. Проте, як відмічено авторами, чутливість на такому сенсорі зменшується порівняно з ртутною краплею, оскільки геометрична площа поверхні у запропонованого електрода є меншою. До того ж, відтворюваність результатів вимірювань спотворює отруєння поверхні ртуті продуктами відновлення барвників на такому електроді. Такий сенсор був апробований при визначенні двох барвників – Амаранту та СЧАГ. Як і очікувалося, потенціали відновлення цих двох барвників є близькими, що унеможлиблює їх одночасне визначення [109].

Для повного уникнення використання ртуті запропоновані електроди, які модифікувалися плівками металів, оксидами металів та навіть вуглецевими чорнилами [110–114].

Скловуглецеві електроди, поверхні яких були модифіковані вісмутом [111], запропоновано для визначення КАН та П4R, а композитом вісмуту та хітозану [112,113] для визначення ЖЗС, КАН та ТАР. У роботі [111] показано придатність такого сенсору для визначення барвників в зразках безалкогольних напоїв. Проте одночасне визначення кількох барвників на запропонованому електроді не можливе. В роботі [112] відмічено, що піки відновлення ЖЗС та КАН перекриваються, тому для їх одночасного визначення автори використали підхід багатозмінного калібрування, такий як метод стандартної добавки чистого аналітичного сигналу (net analyte signal standard addition (NASSAM)).

Описано використання електроду, модифікованого сурм'яною плівкою для визначення СЧАГ та ТАР по струму їх відновлення [115]. Авторами [115] розроблено проточну систему, для визначення цих барвників, але близькість їх потенціалів відновлення унеможливило їх одночасне визначення.

Для визначення СЧАГ за піком його відновлення запропоновано вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , який проявляє електрокаталітичну дію [110]. Зазначено, що визначенню СЧАГ не заважають такі барвники, як Амарант, ТАР, Судан, П4R, а також ЖЗС. Слід зазначити, що, на жаль, автори не пояснюють яким чином досягається така селективність.

Використання інших типів електродів, здебільше скловуглецевих та вугільно-пастових, в комбінації з модифікуванням їх різними сполуками та використання для визначення піків окиснення сприяло бурхливому розвитку нових вольтамперометричних сенсорів.

Так для створення сенсорів використовували різноманітні модифікатори, такі як вуглецеві наноматеріали: вуглецеві нанотрубки [116–122], графенові листи [123–129], сажу [130,131], наночастинки металів та їх оксидів [110,126,128,129,132–138], полімерні матеріали [122,125,129,135,139–143], іонні рідини [119,127,128,131,140], а також матеріали зі збільшеною адсорбційною здатністю до аналітів [144,145].

Вуглецеві наноматеріали почали використовувати при створенні вольтамперометричних сенсорів майже з дати їх відкриття [146,147]. Завдяки значній електропровідності та здатності до підвищення електрокаталітичних процесів на межі поділу електрод-розчин електроліту, вуглецеві матеріали часто використовують в комбінації з іншими, більш селективними, модифікаторами. Хоча інколи автори використовують при модифікуванні їх як єдиний модифікатор.

Наприклад, авторами [116] запропоновано сенсор на основі скловуглецевого електроду (СВЕ), модифікованого багат шаровими вуглецевими нанотрубками для одночасного визначення ЖЗС та ТАР. Дисперсію вуглецевих нанотрубок у воді наносили на поверхню електрода та давали повністю висохнути, в наслідок чого на поверхні утворювався шар модифікатора. Такий електрод показав збільшення



струму окиснення барвників майже в 6 разів порівняно з не модифікованим. Авторами [116] зазначено, що окиснення ЖЗС на модифікованому електроді після накопичення є оборотним на відміну від не модифікованого. У випадку ТАР процес окиснення на обох електродах є необоротним. Відмічено, що для обох барвників на другому циклі циклічної вольтамперограми струми окиснення зменшуються внаслідок накопичення на поверхні електроду продуктів окиснення. Також автори відмічають, що виходячи із залежності струму окиснення від швидкості розгортки потенціалу можна встановити адсорбційну природу струму для обох барвників. Різниця між піками окиснення барвників в понад 250 мВ дає змогу їх одночасного визначення. Використовуючи диференційно-імпульсну вольтамперометрію (ДІВ) продемонстровано здатність визначати два барвника у зразках соку, межа виявлення складає 0.22 мкМ для ЖЗС та 1.88 мкМ для ТАР.

Авторами [117] було запропоновано подібний сенсор для визначення СЧАГ та П4R. Так, П4R має один оборотний пік окиснення, який зменшується при наступних циклах розгортки за рахунок блокування поверхні продуктами окиснення. В свою чергу, СЧАГ навпаки є повністю необоротним. Встановлено, що для обох барвників на модифікованому сенсорі струми окиснення мають дифузійну природу. Різниця між потенціалами піків окиснення барвників становить приблизно 125 мВ, що не дозволяє проводити їх одночасне визначення.

Доволі поширеною практикою є комбінування вуглецевих нанотрубок з іншими модифікаторами. Запропоновано модифікований композитний керамічно-вугільний електрод, модифікований вугільними нанотрубками та іонною рідиною (1-бутил-3-метилімідазолію тетрафторборат), для визначення ТАР та ЖЗС [119]. Використання такого композитного модифікатора значно підвищує струми окиснення барвників порівняно з не модифікованим електродом. Слід зазначити, що автори [119] не показали окремо властивості електроду, модифікованого вуглецевими нанотрубками, тому досить складно оцінити внесок в збільшення чутливості саме іонної рідини. Тим не менш, отриманий сенсор апробовано на зразках солодкої води, а отримані результати були збіжні з результатами

одержаними методом ВЕРХ. Запропонований сенсор характеризується значним лінійним діапазоном для ЖЗС (110-0.4 мкМ) та ТАР (70-3 мкМ) [119].

Основною проблемою при модифікуванні електродів вуглецевими нанотрубками є здатність їх до швидкої агрегації у суспензії, що потребує введення відповідних стабілізаторів. Наприклад, у роботі [120] в якості стабілізатору виступає оксид графену, який має гідрофільні властивості, а його водні суспензії є стійкими у часі. Методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) встановлено, що при модифікуванні електрода сумішшю вуглецевих нанотрубок та оксиду графену, отриманий шар нанотрубок більш рівномірно розподіляється по поверхні сенсору. Проте необхідно зазначити, що електропровідність такого сенсору була дещо гірша, за електрод модифікований тільки вуглецевими нанотрубками.

Запропоновано використовувати 1,3-діоксолан замість води для утворення стійкої суспензії нанотрубок [148,149], яку наносили на СВЕ та використовували для визначення ЖЗС, ТАР, КАН [149] та СЧАГ [148]. Як і у випадку використання інших сенсорів з вуглецевими нанотрубками авторами [148,149] відмічено зростання струмів окиснення азобарвників, а у випадку ЖЗС та СЧАГ також спостерігався пік відновлення, який на не модифікованому електроді був відсутній, що свідчить про збільшення швидкості переносу заряду.

Цікавою альтернативою досить коштовним вуглецевим нанотрубкам може бути сажа. Так, автори [130] запропонували сенсор на основі СВЕ, модифікованого шаром ацетиленової сажі для визначення П4R та ТАР. Модифікатор наносили у вигляді водної дисперсії на поверхню електрода та висушували. На розробленому сенсорі П4R має один оборотній пік окиснення з різницею піків в 30 мВ, тоді як ТАР має один повністю незворотній пік окиснення. Різниця між піками окиснення двох барвників складає приблизно 320 мВ, що відкриває можливість їх одночасного визначення. Грунтуючись лише на різниці піків окиснення та відновлення П4R, автори [130] стверджують що у електрохімічному перетворенні приймають участь 2 електрона, припускається дифузійна природа струму П4R. Використовуючи диференційно-імпульсну вольтамперометрію, були побудовані калібрувальні графіки, які лінійні в діапазоні 4-0.05 мкг/мл для П4R та 18-0.15 мкг/мл для ТАР.

Розроблений сенсор використано для визначення барвників у солодких напоях із задовільними результатами та коефіцієнтом повернення 92-105%.

Для визначення СЧАГ запропонований сенсор, модифікований композитом сажі, іонної рідини (1-бутил-3-метилімідазолію тетрафторборат) та тривимірною зшитого хітозану [131]. Суміш композитного модифікатора наносили на поверхню електрода і висушували протягом 30 хвилин під ІЧ лампою. Відзначено збільшення струму окислення барвника в 12 разів порівняно з не модифікованим електродом. Авторами [131] вивчено редокс-поведінку СЧАГ і запропоновано схему окиснення барвника. Сенсор характеризується межею виявлення – 0.92 нМ та був використаний для аналізу солодких напоїв й показав хорошу відтворюваність, а коефіцієнт повернення склав 95-105%.

Розширений графіт - це пористий матеріал, що має червоподібну структуру, велику площу поверхні та високі електрокаталітичні здібності, був використаний для модифікування ВПЕ при визначенні ЖЗС [118]. Виготовлений сенсор мав у три рази більший сигнал на відміну від немодифікованого ВПЕ. Збільшення струму окиснення ЖЗС автори обумовлюють саме унікальними властивостями розширеного графіту. Авторами були встановлені оптимальні умови визначення барвника, показано його селективність, а при аналізі зразків соків встановлено коефіцієнт повернення для ЖЗС у межах 98-101%.

Графен та його оксид також знайшли широке використання при створенні сенсорів. Відновлений оксид графену використовували для модифікації вугільного друкованого електрода при визначенні ЖЗС та ТАР [123]. Відновлення оксиду графену проводили безпосередньо на поверхні електроду. Модифікування електроду призвело до підвищення чутливості визначення барвників (в 90 разів для ЖЗС та в 20 разів для ТАР), що можна пояснити значним збільшенням швидкості переносу електрона на поверхню сенсора. Встановлено, що природа струму є дифузійною для обох барвників, а кількість протонів та електронів, які приймають участь у окисненні, дорівнює одному. Загалом такий простий сенсор показав хорошу чутливість та був протестований при аналізі зразків солодких напоїв [123].

Подібний до описаного вище сенсор запропонований авторами [124], але оксид графену відновлювали окремо, а не на поверхні електроду. До того ж після нанесення відновленого оксиду графену на поверхню електроду додатково наносили шар поліметіоніну. Відмічено збільшення струму окиснення ТАР і ЖЗС, порівняно з не модифікованим електродом у 8 та 4 рази відповідно [124].

Приклад використання в якості модифікаторів полімерного шару фенілаланіну та графену для визначення ТАР описано в роботі [125]. Спочатку на поверхню вугільно-олівцевого електроду наносили шар електрополімеризованого фенілаланіну, а потім отриманий електрод занурювали у суспензію графену на 15 хвилин для його закріплення на поверхні сенсору. При дослідженні окиснення барвника на різних електродах, додатковий полімерний шар зменшує фоновий струм та робить пік окиснення більш чітким й гострим порівняно з піком, отриманим на електроді, який модифіковано тільки графеном. Отриманий сенсор характеризується межею виявлення - 1540 нМ. Даний сенсор використано для визначення ТАР в зразках соків з коефіцієнтом повернення 98-102% та відносною похибкою 2.5% [125].

Такі властивості іонних рідин, як велика електропровідність та здатність бути у рідкому стані за кімнатної температури роблять їх цікавою заміною зв'язуючого у вугільно-пастових електродах. Так автори [150], використовуючи сферичні частинки скловуглецю та іонної рідини (1-бутилпіридинію гексафторфосфат) виготовили електрод для визначення ТАР та ЖЗС. Розроблений сенсор має чутливість порівняну з іншими сенсорами, які використовувалися для визначення ТАР та ЖЗС [150].

Ще одним великим класом модифікаторів, які використовують при створенні сенсорів є наночастинки металів та їх оксидів. Описано сенсори, які були модифіковані наночастинками золота [126,128,133], платини [134], нікелю [129], алюмінію [151,152], а також оксидом титану [153,154], цинку [135,136,155], заліза [121], молібдену [137,138], лантану [132] та кобальту [110]. Вибір саме таких модифікаторів обумовлені їх властивостями, а саме великою каталітичною

та електрокаталітичною дією, значною площею поверхні і, в деяких випадках, підвищеною адсорбційною здатністю.

Наприклад, наночастинки золота використовували для модифікування ВПЕ при визначенні ЖЗС та ТАР [133]. Зазначено, що завдяки властивостям наночастинок золота струм окиснення ЖЗС та ТАР збільшився приблизно у 3-4 рази. У випадку ТАР на циклічній вольтамперограмі був тільки один необоротний пік окиснення, як на модифікованому, так і на не модифікованому електроді. Різниця піків між барвниками складала приблизно 250 мВ, що давало змогу їх одночасного визначення. Автори [133] дійшли висновку, що для обох барвників струм окиснення має адсорбційний характер, тому для визначення цих барвників проводили накопичення впродовж 3 хвилин з розімкнутим ланцюгом. Розроблений сенсор був використаний при аналізі зразків соків [133].

Описано ВПЕ, модифікований наночастинками золота для визначення ТАР в присутності Червоного 10Б [156]. Підвищення струму окиснення ТАР зумовлено електрокаталітичними властивостями наночастинок золота. На циклічній вольтамперограмі барвник має один повністю необоротний пік окиснення, а струм має дифузійну природу. Встановлено, що у процесі окиснення відношення протонів до електронів складає 1:2, а у потенціалвизначальній стадії приймає участь 1 електрон при загальній кількості електронів, що дорівнює 2. Оптимізовано параметри визначення ТАР в солодких напоях, а межа визначення на запропонованому сенсорі склала 0.017 мкМ.

Відомою є робота [126], де використовували поєднання відновленого оксиду графену та наночастинок золота для визначення ЖЗС. Більш складні комплексні модифікатори, які поєднували в собі відновлений оксид графену, іонні рідини та наночастинки золота використовували для визначення ЖЗС, ТАР [127] та СЧАГ [128]. Поєднання відновленого оксиду графену, катіонних ПАР та наночастинок платини для модифікації ВПЕ було ефективним при визначенні ЖЗС [134], а заміна наночастинок платини на наночастинки нікелю - для визначення СЧАГ [129].

Аналіз робіт дозволяє констатувати, що комбінація відновленого графену та наночастинок металу підвищує струми окиснення барвників. Результати імпедансної спектроскопії та тестів з фериціанідом калію свідчать про різке підвищення електропровідності модифікованих сенсорів за рахунок унікальної електрокаталітичної дії наночастинок [126,127,129]. В усіх випадках (окрім роботи [126]), комплексний модифікатор спочатку синтезували окремо, а потім проводили модифікацію робочого електрода. Для стабілізації отриманих графенових листів, після відновлення та рівномірного розподілу наночастинок металів використовували такі стабілізуючі агенти як іонні рідини, наприклад, 1-аліл-3-метилімідазолію хлорид [127,128] та катіонні ПАР, зокрема, цетилтриметиламоній бромід [134], та полі(диалілдиметиламоній хлорид) [129]. Ефективність дії стабілізатора була підтверджена методами СЕМ та ТЕМ [127–129,134]. Розроблені сенсори були використані при визначенні барвників в солодких напоях [126,127,134], соках [128,129] та желе [128].

МікрОВОлокно алюмінію використано як ефективний модифікатор ВПЕ при визначенні ЖЗС [151], ТАР та П4R [152]. Відповідно до результатів СЕМ отримане мікрОВОлокно має велику площу поверхні та пористу структуру з середнім значенням діаметру волокна приблизно 100 нм. Завдяки цим характеристикам мікрОВОлокно алюмінію має збільшену адсорбційну ємність по відношенню до барвників, що обумовлює збільшення струму окиснення після 2 хвилин витримування електрода в досліджуваних розчинах. Окиснення ЖЗС, та П4R проходить оборотно з еквівалентною кількістю протонів та електронів в редокс-процесі [151,152], а окиснення ТАР проходять повністю необоротно [152]. Розроблений сенсор автори протестували при визначенні ЖЗС в зразках соку, а П4R та ТАР в зразках різних напоїв. Визначені межі виявлення для ЖЗС, ТАР та П4R складають 0.52 нМ, 2.00 нМ та 0.80 нМ відповідно.

ВПЕ та СВЕ модифіковані оксидом цинку, було використано для визначення ЖЗС [155], ТАР [135,155] та СЧАГ [136]. У всіх випадках автори відмічають каталітичну дію оксиду цинку, яка збільшує струм окиснення та зменшує перенапругу. Необхідно зазначити, що у всіх роботах для створення сенсора

використовували допоміжний модифікатор. Так у роботі [155] на електрод наносили поліцистеїн, а у роботі [135] полі(п-амінобензолсульфоїкислоту). У роботі [136] використовували хітозан та вуглецеві нанотрубки. Це можна пов'язати з певними діелектричними властивостями оксидів металів, тому для створення ефективного сенсора такі модифікатори потребують підвищення загальної електропровідності поверхні електрода. На розроблених сенсорах відмічається збільшення струму окиснення для ЖЗС у 8 разів [155], для ТАР у 4 рази [135], а для СЧАГ у 2 рази [136] порівняно з не модифікованими електродами. Розроблені сенсори протестовані при аналізі соків [135,136,155], морозива [136], желе [136] та цукерок [136].

Описані сенсори на основі ВПЕ, модифіковані оксидом молібдену(IV) [138] або сумішшю оксиду титану та оксиду лантану [132] для визначення ЖЗС і ТАР, а також оксидом молібдену (VI) для визначення СЧАГ [137]. При використанні сенсора з оксидом молібдену майже не змінювались струми окиснення та відновлення заліза [137], а натомість спостерігалось збільшення різниці між потенціалами піків окиснення і відновлення [138]. З іншого боку, при використанні біоксидного титан-лантанового модифікатору, струм окиснення та відновлення заліза зростав [132]. Слід зазначити, що у всіх випадках при окисненні барвників струм на модифікованому електроді зростав у 2-3 рази порівняно з не модифікованим ВПЕ [132,137,138]. Автори [132,137,138] пов'язують це двома факторами, по-перше збільшенням ефективної площі поверхні, по-друге електрокаталітичною дією модифікаторів, яка спрощує процес окиснення барвників. Розроблені сенсори використані при аналізі фармацевтичних препаратів [138], соків [132], желе [137].

Для визначення СЧАГ та П4R запропоновано сенсор на основі ВПЕ, модифікованого мезопористим оксидом титану та графеновими листами [154]. Порівняно з не модифікованим електродом запропонований сенсор має у 8 разів більшу ефективну площину. Обидва барвники окислюються оборотно, а природа їх струму має адсорбційний характер. Запропонований сенсор використано при визначенні барвників у зразках солодкої води та сосисках, а отримані результати

добре корелюють з результатами отриманими методом ВЕРХ. Слід зазначити, що близькість потенціалів окиснення двох барвників унеможлиблює їх одночасне визначення на запропонованому сенсорі. Межі визначення на даному електроді становлять 1.35 нМ та 0.34 нМ для П4R та СЧАГ відповідно [154].

Подібний сенсор розроблено для визначення СЧАГ [153]. Автори роботи [153] синтезували нанорозмірний оксид титану у суспензії оксиду графену, а потім проводили відновлення останнього безпосередньо на поверхні сенсору. Відповідно до зображень отриманих за допомогою СЕМ оксид титану утворював сферичні частинки (25-30 нм), які були рівномірно розподілені по поверхні графенових листів, що вказує на велику площу поверхні шару модифікатора. За результатами імпедансної спектроскопії, отриманий сенсор мав у 100 разів менший опір порівняно з не модифікованим сенсором, що є свідченням синергетичної дії двох модифікаторів. Межа виявлення СЧАГ на запропонованому сенсорі складає 50 нМ [153].

Композитні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок, іонних рідин та оксидів нікелю та кобальту запропоновані для модифікації ВПЕ при визначенні КАН [157,158]. В обох випадках автори свідчать про отримання сферичних наночастинок оксидів металів, а іонні рідини дозволяють стабілізувати композит та рівномірно розподілити вуглецеві нанотрубки та частинки оксидів металів по поверхні сенсору. Також в обох роботах автори відмічали збільшення струму окиснення КАН та незначний зсув піку окиснення в катодну область, що свідчить про синергетичну дію наночастинок оксидів металів, іонної рідини та вуглецевих нанотрубок, а також сприяє збільшенню швидкості переносу електрона порівняно з не модифікованим електродом. Після оптимізації умов аналізу були отримані значення межі виявлення КАН в 20 нМ для сенсора з оксидом нікелю [157] та 40 нМ для сенсора з оксидом кадмію [158].

Оксид заліза(II,III) в комбінації з вуглецевими нанотрубками використано при створенні чутливого сенсора для визначення ЖЗС [121]. Синтез модифікатора проводили окремо в автоклаві, використовуючи сульфат заліза та вуглецеві нанотрубки. Згідно з СЕМ зображеннями отримані наночастинки



оксиду заліза (II,III) мали розмір 24 нм. Отриманий модифікований сенсор має в 100 разів більшу електропровідність порівняно з не модифікованим СВЕ. Авторами було вивчено редокс-поведінку ЖЗС. Встановлено, що ЖЗС окислюється оборотно на запропонованому електроді за участю одного протона та одного електрона, а струм окиснення має адсорбційну природу. Розроблений сенсор характеризується низькою межею виявлення (1.40 нМ) та визначення (4.60 нМ). Сенсор дозволяє одночасно визначати ТАР і ЖЗС при спільній присутності, а також був протестований при аналізі ЖЗС у зразках солодкої води, а величини коефіцієнта повернення склали 90-106%.

Для визначення ТАР запропоновано сенсор, модифікований полі(3,4-етилендіокситіофеном) та гексаціанофератом тербію [139], а для визначення ТАР, ЖЗС та СЧАС - комплексом кобальту з біс(3,5-диметил-1-піразоліл)метаном [159]. Розроблений електрод [159] мав у 6.5 разів менший опір порівняно з не модифікованим аналогом. В даній комбінації полімерний шар відповідає за підвищення електропровідності, а гексаціаноферат тербію, сприяє полегшенню окиснення ТАР. Встановлено, що струм окиснення має дифузійну природу, а в процесі окиснення бере участь один протон. Даний сенсор використано для визначення ТАР у зразках чіпсів, напоїв, цукерок та желе.

У випадку [159] теж відмічено збільшення струму окиснення барвників: у 10 разів для ТАР, у 5 разів для ЖЗС та у 2 рази для СЧАГ, порівняно з не модифікованим електродом, що обумовлено електрокаталітичною дією комплексу кобальту. Відмічено, що піки окиснення СЧАГ та ЖЗС перекриваються, тому їх неможливо одночасно визначити у суміші. Авторами [159] запропоновано методику визначення барвників у парах ЖЗС-ТАР та СЧАГ-ТАР. Згідно з отриманими результатами межі виявлення складають - 80 нМ, 300 нМ та 900 нМ для СЧАГ, ТАР та ЖЗС відповідно [159].

Полімерні матеріали можуть виступати як фіксатори інших модифікаторів на поверхні електроду [124,160] та як самостійні модифікатори, які мають електрокаталітичні властивості, наприклад, струмопровідні полімери [139,143,161] або здатність до молекулярного

розпізнавання [141,142,161]. Останні використовуються у техніці молекулярного імпрегнування для підвищення селективності визначення різних речовин.

Наприклад, у роботі [161] використовували СВЕ з нанесеним на його поверхню шаром поліпіролу для визначення ТАР. Полімеризацію проводили безпосередньо на поверхні електрода за рахунок накладання декількох циклів розгортки потенціалу у розчині мономеру. До того ж до розчину мономеру додавали ТАР, тому отриманий полімерний шар мав не тільки електрокаталітичні властивості, а і здатність розпізнавати молекули барвника. Розроблений сенсор використано при аналізі вина [161].

Інший приклад використання поліпіролу наведений у роботі [122]. Запропоновано сенсор на основі СВЕ, модифікованого окисненими вуглецевими нанотрубками та поліпіролом для сумісного визначення ТАР та ЖЗС. В цьому випадку поліпірол був синтезований із мономерів окремо, а вуглецеві нанотрубки заздалегідь були окиснені у розчині сірчаної та азотної кислот. Дисперсію модифікатора наносили на поверхню електроду та давали повністю висохнути. При використанні запропонованого сенсору струми окиснення барвників зростають приблизно у 10 разів, що автори пояснюють синергетичним ефектом модифікаторів. Автори встановили, що природа струму для обох барвників є адсорбційною, а в редокс-процесі приймає участь один протон. Новий сенсор тестували на зразках желе, цукерок, морозива, солодких напоїв та порошкових соках. У всіх випадках коефіцієнт повернення для обох барвників складав 94-103% з відносним відхиленням не більше 5% [122].

Для підвищення селективності визначення ЖЗС використано молекулярно-імпрегновані полімери (МІП) [140–142]. Наприклад, використано полімеризацію 1-(-метилакрилат)-3-алілімідазолію броміду в присутності молекул ЖЗС для створення МІП сорбенту [140]. Для підвищення чутливості визначення перед нанесенням полімеру на електрод наносили додатковий шар композиту відновленого оксиду графену та іонної рідини (1-(3-амінопропіл)-3-метилімідазолію бромід). Синтезований полімер мав рівномірний розмір частинок з діаметром 0.2 мкм. При вивченні редокс-поведінки ЖЗС було встановлено, що

розроблений сенсор має більшу чутливість порівняно з не модифікованим електродом, проте його чутливість дещо менша ніж електрода, модифікованого тільки шаром композиту відновленого графену й іонної рідини. На думку авторів це пов'язано з тим, що полімерний шар на поверхні електроду зменшує електропровідність системи. Відповідно до отриманих циклічних вольтамперограм ЖЗС окислюється зворотно, а дослідження впливу рН вказує на те, що співвідношення протонів та електронів в редокс-реакції дорівнює один до двох. Визначенню ЖЗС не заважають такі барвники як Брильянтовий Голубий, Амарант, ТАР, а також саліцилат натрію, проте СЧАГ, що має структуру подібну до ЖЗС в 10-кратному надлишку вже значуще впливає на сигнал ЖЗС, що унеможлиблює визначення ЖЗС при спільній присутності. Розроблений сенсор використали при аналізі зразків солодких напоїв та соків.

Інші приклади використання МПП техніки описані в роботах [141,142]. В роботі [141] МПП утворювали на поверхні сенсору безпосередньо електрополімеризацією у розчині акриламиду та ЖЗС. Для підвищення чутливості попередньо поверхня СВЕ була модифікована окисненими вуглецевими нанотрубками. Згідно даних СЕМ, полімерний шар, який утворювався, стає більш шорстким та має порожнини на відміну від шару полімеризованого мономера, який отримано за відсутності молекул барвника. Отриманий сенсор мав майже стократний приріст у чутливості визначення ЖЗС порівняно з не модифікованим електродом. Проведено дослідження процесу окиснення барвника та встановлено адсорбційну природу струму, а також кількість електронів (1), які приймають участь в редокс-реакції. Але слід зазначити, що вибір авторами барвників для дослідження селективності не обґрунтований. Наприклад, вивчено вплив ТАР, індигокарміну та еритрозину, але при цьому не вивчено вплив таких барвників як П4R, КАН і особливо СЧАГ, тому оцінити реальну селективність такого сенсора дуже складно. Електрод протестовано на великій кількості об'єктів: цукерки, шоколадні вироби, солодкі напої, соки. Межа виявлення ЖЗС на розробленому сенсорі складає 5 нМ [141].

Описано ВПЕ, модифікований наночастинками оксиду силіцію, на поверхні якого був закріплений МПП на основі дофаміну для визначення ЖЗС [142]. Синтез модифікатора проводили окремо, а потім додавали його в пасту при виготовленні ВПЕ. Дані, отримані методами скануючої електронної мікроскопії, трансмісійно-електронної мікроскопії (ТЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ) свідчать, що МПП мав більш шорстку структуру, більше порожнин та товстіший полімерний шар ніж полімер, який отримували за відсутності ЖЗС. Також при тесті окиснення барвника, модифікований сенсор показав найбільший струм окиснення, і навпаки, сенсор, який був виготовлений без шаблону молекул ЖЗС, показав найнижчий струм, мабуть як і у попередніх дослідженнях, за рахунок більш щільної діелектричної плівки полімеру. Але автори при тесті селективності обрали такі барвники як, ТАР, Хіноліновий жовтий, Брильянтовий Голубий, які, зазвичай, не перекриваються з ЖЗС, а такі барвники як КАН, П4R та СЧАГ автори не тестували, тому і в цьому випадку нема конкретних доказів. Як стверджують в роботі [142] на розробленому сенсорі межа виявлення ЖЗС складає 1.50 нМ, проте виникає питання доцільності використання такого модифікатора, оскільки його одержання займає понад 27 годин.

Використання в якості модифікатора ВПЕ резорцинол-формальдегідної смоли підвищує чутливість визначення ЖЗС [160]. Такий ефект автори [160] пояснюють унікальною структурою модифікатора, яка згідно даних СЕМ, складається з однорідних наночастинок і має розвинену пористу структуру. Перераховане значно збільшує площу поверхні та забезпечує більше активних центрів для окиснення ЖЗС. Відзначено, що на струм окиснення ЖЗС не впливає 10-кратний надлишок Судану Червоного, Амаранту та ТАР, а також 4-кратний надлишок СЧАГ, П4R та Хінолінового Жовтого. Запропонований сенсор було протестовано на зразках технічної води та солодких напоїв. Результати визначення добре корелюють з результатами, одержаними методом ВЕРХ, а коефіцієнт повернення складає 95-104%. Розроблений сенсор характеризується високою чутливістю, а межа виявлення складає 41 нг/л.

Цікаві результати були отримані групою авторів, які запропонували СВЕ, модифікований поліфенілаланіном для визначення ТАР та ЖЗС [143]. Шар модифікатору наносили безпосередньо на поверхню електрода шляхом електрополімеризації в розчині фенілаланіну. Отриманий електрод мав цікаві властивості стосовно редокс-поведінки барвників. Наприклад, у нейтральному середовищі (рН 7) автори [143] відмічають, що на циклічній вольтамперограмі відсутній пік відновлення для ТАР, тоді як в кислому середовищі (рН 2,2) відсутній пік окиснення для ЖЗС. Саме цю особливість покладено в основу сумісного визначення двох барвників, але ніяких пояснень стосовно такої поведінки сенсора не зроблено. За оптимальних умов визначення, межі виявлення для ЖЗС та ТАР складають 40 нМ та 20 нМ відповідно [143].

Допований бором алмазний електрод (ДБА) почали використовувати більш активно в останнє десятиріччя. Для отримання ДБА з металевою провідністю невелика частка атомів карбону заміщається атомами бору [162]. Основними властивостями ДБА електродів є: дуже низький і стабільний фоновий струм, стійкість до корозії в дуже агресивних середовищах, надзвичайна електрохімічна стабільність, висока чутливість відгуку та дуже широке вікно робочого потенціалу, яке може бути більше 3.5 В [162].

Описані декілька прикладів визначення харчових азобарвників за допомогою таких електродів. Наприклад, у роботах [162,163] такий електрод використовували для визначення ТАР та ЖЗС за струмом їх відновлення. Перед використанням електрода автори проводили його катодну активацію шляхом накладання на електрод потенціалу -1 В у кислому середовищі. Оптимізовано умови визначення та запропоновані два методи детектування - один у розчині за допомогою диференційно-імпульсної вольтамперометрії [162], а інший у потоці за допомогою імпульсної амперометрії [163]. Слід зазначити, що у першому випадку вдалося досягти значно нижчої межі виявлення (63 нМ для ТАР та 13 нМ для ЖЗС) порівняно з другим методом (2500 нМ для ТАР та 800 нМ ЖЗС). В обох випадках метод показав себе хорошою альтернативою для визначення цих барвників у зразках соків, желе та напоїв.

Запропоновано ДБА електрод для визначення СЧАГ та індигокарміну за струмом їх окиснення [164] в проточному режимі. Автори [164] також проводили катодну активацію електроду перед проведенням визначення та відмічають, що отримані значення потенціалів окиснення цих двох барвників близькі, тому для визначення використовували імпульсну амперометрію, причому перше значення потенціалу було обрано таким чином, що окислювався тільки Індигокармін, тоді як при другому обидва барвника. Концентрацію СЧАГ визначали за різницею струму окиснення при двох різних потенціалах, а межа виявлення СЧАГ становить 7 нМ [164].

Використання ДБА для визначення КАН описано у роботі [165]. Встановлено, що струм окиснення КАН має дифузійну природу, а в окисненні приймає участь 1 протон та 1 електрон. Автори [165] провели порівняння визначення КАН як за струмом окиснення, так і за струмом відновлення за допомогою як диференційно-імпульсної вольтамперометрії, так і квадратно-хвильової вольтамперометрії (КХВ). Показано, що на ДБА межа виявлення КАН складає 2-7 нМ.

Для покращення розділення вольтамперометричних піків відновлення ЖЗС та ТАР, а також для підсилення струму окиснення барвників можна використовувати ПАР. Описано використання катіонної ПАР для визначення СЧАГ [166] та аніонної ПАР для визначення ТАР [167]. У першому випадку, в якості робочого електроду використовували СВЕ, а в якості ПАР – цетилпіридиній бромід, який додавали в аналізований розчин як модифікатор. Автори відмічають, що у присутності ПАР струм окиснення СЧАГ збільшився майже у два рази, що пояснюється збільшенням концентрації барвника в пределектродному просторі. З іншого боку, пік окиснення СЧАГ мав зсув в анодну область, що свідчить про утворення іонної пари між барвником та ПАР. Також автори відмічають, що на відміну від СЧАГ для П4R та Амаранту була зворотна картина, їх струм окиснення майже повністю зникав в присутності ПАР. На жаль, автори не зробили жодних припущень щодо механізму такої селективної дії ПАР. Натомість при дослідженні впливу інших барвників, автори стверджують, що 100-кратний надлишок ЖЗС не впливає на струм окиснення СЧАГ, при тому, що вони максимально схожі за

структурою [166]. У роботі [167] використовували ВПЕ, поверхня якого була модифікована аніонним ПАР. Для проведення модифікування автори наносили на поверхню електрода розчин додецилсульфату натрію та витримували певний час для його іммобілізації на поверхні. Автори відмічають збільшення чутливості визначення ТАР, та пояснюють це каталітичною дією ПАР. Отриманий сенсор можна використовувати до 40 разів без оновлення поверхні чи її регенерації, але знайдені межі виявлення (5.20 мкМ) та визначення (17 мкМ) були значно більші, ніж на інших сенсорах [167].

Природні адсорбенти також знайшли використання при створенні вольтамперометричних сенсорів. Описано електрод на основі ВПЕ, модифікований алюмосилікатом монтморилонітом (наноглина), який запропоновано для визначення ЖЗС [145]. СЕМ-дослідження показали структуру глини як пластівцеву, що може збільшувати поверхню робочого електрода. Автори [145] встановили, що сам барвник здатний накопичуватися на поверхні сенсору, однак природу струму визначено як дифузійну. Встановлено, що межі виявлення та визначення на запропонованому сенсорі становлять 0.20 нМ та 0.90 нМ. Електрод був протестований при аналізі фармацевтичних препаратів, зразків сечі, а також солодких напоїв із середнім значенням коефіцієнту повернення близько 95-105% [145].

Дуже схожий електрод для визначення ЖЗС запропоновано авторами [144], які використовували ВПЕ, модифікований монтморилонітом та додатково катіонним ПАР – цетилтриметиламоній бромідом. Композитний модифікатор вони готували шляхом іммобілізації ПАР на поверхні монтморилоніту. СЕМ-зображення поверхні електрода свідчать, що після модифікування вона стає більш шорсткою та має більше каналів. Відмічено, що на відміну від ВПЕ, модифікованого тільки монтморилонітом, комбінація наноглини та ПАР суттєво підвищує струм окиснення барвника за рахунок утворення асоціатів з ПАР та збільшенням концентрації барвника у пределектродному просторі. Струм окиснення ЖЗС на описаному сенсорі має переважно дифузійну природу, не зважаючи на те, що він може адсорбуватися поверхнею електрода (після

накопичення впродовж 1 хвилини струм окиснення збільшується у 6 разів). Межа виявлення на даному сенсорі складає 0.71 нМ.

В літературі майже відсутні приклади використання  $\beta$ -ЦД як модифікатора для визначення харчових азобарвників. Так,  $\beta$ -ЦД використовували при визначенні ЖЗС [168–170], ТАР [168], та П4R [41].

Наприклад, у роботі [168] для визначення ЖЗС та ТАР використовували композитний модифікатор із відновленого оксиду графену,  $\beta$ -ЦД та поліелектроліту (полідіаллільдиметиламоній хлорид). Синтез такого модифікатора займає більше 60 годин, а за даними СЕМ отримані графенові листи у композиті зазнавали меншої агрегації за рахунок стабілізуючої дії  $\beta$ -ЦД та поліелектроліту. Розроблений сенсор характеризується стійкістю та селективністю відповідно до іонів металів, крохмалю та цукру, які можуть бути в аналізованих зразках. Робочий діапазон розробленого сенсора дорівнює 20-0.05 мкМ, а межа виявлення – 40-50 нМ.

Інші приклади сенсорів з використанням  $\beta$ -ЦД для визначення ЖЗС описані у роботах [169]. Автори [169] використовували СВЕ, модифікований магнітним оксидом графену, іонною рідиною,  $\beta$ -ЦД, наночастинками золота та поліметакриловою кислотою. Полімерний шар був закріплений на поверхні сенсора відповідно до технології молекулярного імпрегнування. Слід зазначити, що синтез цього модифікатора досить складний та потребує 5 етапів з використанням низки допоміжних речовин та шкідливих розчинників. Отриманий композитний матеріал автори диспергували у воді та наносили на поверхню СВЕ. Даний сенсор мав лінійний відгук у діапазоні концентрацій ЖЗС 2-0.005 мкМ з межею виявлення - 2 нМ. Проте автори [169] не досліджують вплив барвників СЧАГ, П4R, КАН та ТАР, що не дозволяє оцінити реальну селективність сенсору, а виходячи з дуже складної процедури синтезу модифікатора стає питання в доцільності його використання. У роботі [170] використовували СВЕ, модифікований відновленим графеном, поліетиленіміном та наночастинками золота, на поверхні яких був закріплений  $\beta$ -ЦД. Відновлення оксиду графену проводили гідротермальним синтезом, стабілізували поліетиленіміном, а на його



поверхню наносили наночастинки золота з закріпленими на них тіольними похідними  $\beta$ -ЦД. Відмічено збільшення струму окиснення ЖЗС за рахунок синергетичної дії модифікаторів. Автори [170] запропонували використовувати сенсор у логометричному режимі. Для цього був обраний Метиленовий Блакитний, оскільки ЖЗС здатний до його заміщення у порожнечах  $\beta$ -ЦД, що проявляється у зниженні струму окиснення барвника Метиленовий блакитний та збільшенні струму окиснення ЖЗС. Використовуючи такий підхід показано, що розроблений сенсор придатний для визначення ЖЗС у діапазоні 50-0.001 мкМ з межею виявлення 0.3 нМ.

Для визначення П4R запропоновано сенсор [41] на основі СВЕ, модифікованого графеновим аерогелем та  $\beta$ -ЦД. Графеновий аерогель був одержаний за допомогою гідротермального синтезу. Після процедури відокремлення та очистки отриманий аерогель диспергували у воді та змішували з дисперсією  $\beta$ -ЦД для утворення композитного модифікатора. Методом СЕМ встановлено, що  $\beta$ -ЦД сприяє стабілізації графенової дисперсії та запобігає агрегації графенових листів. Струм окиснення барвника збільшується за рахунок утворення комплексів включення з  $\beta$ -ЦД. Досліджено редокс-поведінку П4R на запропонованому сенсорі, результати якого свідчать про участь 1 протону та 1 електрону в процесі окиснення барвника. На розробленому сенсорі лінійний діапазон складає 1-0.001 мкМ з межею виявлення 0.3 мкА та чутливістю 25 мкА/мкМ.

Інформацію про відомі електроди, їх аналітичні характеристики та застосування узагальнено в таблицях 1.2. Деякі данні о електрохімічній поведінки азобарвників на запропонованих електродах представлені у Додатку Б табл. Б.1 — Б.5.

Таблиця 1.2

## Метрологічні параметри визначення харчових азобарвників різними вольтамперометричними сенсорами

Електрод	Модифікатор	Аналіт	Здатність до одночасного визначення	Робочий діапазон	Методика визначення	Реальний об'єкт	LOD	LOQ	Чутливість	Джерело
ПРКЕ	Цетилпіридиній бромід	ТАР, ЖЗС	Так	ЖЗС: 2.7-300 мкг/л ТАР: 6.6-600 мкг/л	КХВ	Желе	ЖЗС: 0.0027 мкг/мл ТАР: 0.0066 мкг/мл	-	-	[108]
СВЕ	БШВН	ТАР, ЖЗС	Так	ЖЗС: 5-0.025 мкг/мл ТАР: 40-0.2 мкг/мл	ДІВ	Сік	ЖЗС: 0.01 мкг/мл ТАР: 0.1 мкг/мл	-	ЖЗС:-20.7 мкА/мкг·мл <sup>-1</sup> ТАР:-1.36 мкА/мкг·мл <sup>-1</sup>	[116]
СВЕ	БШВН	СЧАГ, П4R	Ні	СЧАГ: 0.6-0.050 мкг/мл П4R: 1.5-0.025 мкг/мл	ДІВ	Солодкі напої	СЧАГ: 0.025 мкг/мл П4R: 0.015 мкг/мл	-	СЧАГ:-8.45 мкА/мкг·мл <sup>-1</sup> П4R:-8.81 мкА/мкг·мл <sup>-1</sup>	[117]
СВЕ	Ацетиленова сажа	П4R ТАР	Так	П4R: 4-0.05 мкг/мл ТАР: 18-0.15 мкг/мл	ДІВ	Солодкі напої	П4R: 0.03 мкг/мл ТАР: 0.1 мкг/мл	-	П4R:-1.55 мкА/мкг·мл <sup>-1</sup> ТАР:-0.46 мкА/мкг·мл <sup>-1</sup>	[130]
ВПЕ	Розширений графіт	ЖЗС	-	0.9-0.02 мкг/мл	ДІВ	Фруктові соки, Желе	0.002 мкг/мл	-	21.6 мкА/мкг·мл <sup>-1</sup>	[118]
ВПЕ	nAu	ЖЗС ТАР	Так	ЖЗС: 0.9-0.045 мкг/мл ТАР: 0.85-0.027 мкг/мл	ДІВ	Сік	ЖЗС: 0.0014 мкг/мл ТАР: 0.0001 мкг/мл	-	ЖЗС:-1.49 А/моль·л <sup>-1</sup> ТАР:-7.94 А/моль·л <sup>-1</sup>	[133]
ВПЕ	nAu	ТАР	-	0.80-0.027 мкг/мл	ДІВ	Сік	ТАР: 0.009 мкг/мл	-	ТАР:-0.78 мкА/моль л <sup>-1</sup>	[156]
ВПЕ	microAl	ЖЗС	-	0.04-0.0002 мкг/мл	ДІВ	Солодкі напої	0.0002 мкг/мл	-	0.026 мкА/нмоль·л <sup>-1</sup>	[151]
ВПЕ	microAl	П4R, ТАР	Так	П4R: 0.1-0.001 мкМ ТАР: 0.14-0.005 мкМ	ДІВ	Різні напої	П4R: 0.8 нМ ТАР: 2 нМ	-	П4R: 10.1 мкА/мкМ ТАР: 5.8 мкА/мкМ	[152]
ВПЕ	ГФ/ мезоТО <sub>2</sub>	СЧАГ, П4R	Ні	СЧАГ: 0.21-0.00067 мкМ П4R: 0.2-0.004 мкМ	КХВ	Солодкі напої, сосиски	СЧАГ: 0.34 нМ П4R: 1.35 нМ	-	СЧАГ:-0.286 мкА/мкМ П4R:-0.103 мкА/мкМ	[154]
СВЕ	Поліпіррол	ТАР	-	10-1 нМ	КХВ	Вино	1 нМ	-	373 мкА/мкМ	[161]

СВЕ	Поліпіррол/О-ОШВН	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 1-0.005 мкМ ТАР: 1-0.007 мкМ	КХВ	Солодкі напої, морозиво, пукерки, порошкові соки	ЖЗС: 0.7 нМ ТАР: 1 нМ	-	ЖЗС: 72.36 мкА/мкМ ТАР: 23.39 мкА/мкМ	[122]
СВЕ	МІП – вГО-ІР	ЖЗС	-	1.4 мкМ- 0.01 мкМ 14 мкМ-1.4 мкМ	ДІВ	Солодкі напої Сік	4 нМ	-	15.8 мкА/мкМ 4.28 мкА/мкМ	[140]
ВПЕ	РФ	ЖЗС	-	125-0.3 нМ	ДІВ	Технічна вода, солодка вода	0.09 нМ	-	0.0262 мкА/нМ	[160]
ДВЕ	вГО	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 20-0.01 мкМ ТАР: 20-0.02 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	ЖЗС: 0.5 нМ ТАР: 4.50 нМ	ЖЗС: 29 нМ ТАР: 190 нМ	ЖЗС: 0.80 мкА/мкМ ТАР: 0.36 мкА/мкМ	[123]
ДВЕ	вГО-поліметіонін	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 50-10 та 10-1 мкМ ТАР: 85-10 та 10-1 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	ЖЗС: 41 нМ ТАР: 48 нМ	-	ЖЗС: 3.1 та 0.98 мкА/мкМ ТАР: 0.8 та 0.2 мкА/мкМ	[124]
СВЕ	БШВН-ГО	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 30-0.09 мкМ ТАР: 20-0.007 мкМ	ВЛР	Сік	ЖЗС: 25 нМ ТАР: 10 нМ	-	ЖЗС: 0.46 мкА/мкМ ТАР: 1.07 мкА/мкМ	[120]
СВЕ	БШВН	ЖЗС, ТАР, КАН	Так у парі ЖЗС-ТАР КАН-ТАР Ні у парі ЖЗС-КАН	ЖЗС: 7-0.55 мкМ ТАР: 7-1 мкМ КАН: 5-0.54 мкМ	ДІВ	Сік	ЖЗС: 120 нМ ТАР: 220 нМ КАН: 110 нМ	-	-	[149]
СВЕ	БШВН	СЧАГ	-	1-0.1 мкМ	ДІВ	Спортивні напої	14 нМ	-	11.74 мкА/мкМ	[148]
СВЕ	Сажа-ІР-хітозан	СЧАГ	-	0.9-0.04 мкМ	КХВ	Солодкі навої	0.92 нМ	-	0.38 мкА/мкМ	[131]
КВКЕ	БШВН-ІР	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 110-0.4 мкМ ТАР: 70-3 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	ЖЗС: 100 нМ ТАР: 1100 нМ	-	ЖЗС: 0.39 мкА/мкМ ТАР: 0.22 мкА/мкМ	[119]
ВОЕ	Графен-поліфеніллаланін	ТАР	-	100-2 мкМ	ДІВ	Сік	1540 нМ	5140 нМ	0.20 мкА/мкМ	[125]
СВПЕ	ІР	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 5-0.02 мкМ ТАР: 15-0.5 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	ЖЗС: 10 нМ ТАР: 100 нМ	-	ЖЗС: 10.2 мкА/мкМ ТАР: 0.78 мкА/мкМ	[150]
ДБА		ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 4.8-0.02 мкМ ТАР: 5.7-0.1 мкМ	ДІВ	Желе, солодкі напої, сік	ЖЗС: 13 нМ ТАР: 62 нМ	-	ЖЗС: 0.2 мкА/мкМ ТАР: 0.26 мкА/мкМ	[162]
ДБА		СЧАГ	-	0.7-0.04 мкМ	ДІВ	Цукерки	7 нМ	-	-	[164]

СВЕ	МП – О-БШВН	ЖЗС	-	100-0.05 мкМ	ДІВ	Цукерки, солодкі напої, желе	5 нМ	-		[141]
ВПЕ	nSiO <sub>2</sub> -МП- полідофамін	ЖЗС	-	9.1-0.0045 мкМ	ДІВ	Солодкі напої, сік	1.5 нМ	-	4.23 мкА/мкМ	[142]
СВЕ	Поліфенілаланін	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 14-0.4 мкМ ТАР: 20-0.4 мкМ	ДІВ	Солодкі напої, сік	ЖЗС: 40 нМ ТАР: 20 нМ	-	ЖЗС: 1.21 мкА/мкМ ТАР: 1.56 мкА/мкМ	[143]
СВЕ	ЦПБ	СЧАГ	-	11.5-0.06 мкМ	КХВ	Сік, желе, соус чилі	32 нМ	-	1.01 мкА/мкМ	[166]
ВПЕ	ДДС	ТАР	-	50-20 мкМ	ВЛР	Порошок харчового барвника	5200 нМ	17000 нМ	0.048 мкА/мкМ	[167]
ВПЕ	Монтморилоніт	ЖЗС	-	0.1-0.001 мкМ	КХВ	Фармацевтичн і препарати, сеча, солодкі напої	0.2 нМ	0.9 нМ	9.1 мкА/мкМ	[145]
ВПЕ	Монтморилоніт- ЦТМАБ	ЖЗС	-	0.2-0.0025 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	0.75 нМ	-	20.3 мкА/мкМ	[144]
СВЕ	вГО-ІР-nAu	ЖЗС ТАР	Так	ЖЗС: 0.7-0.003 мкМ ТАР: 0.7-0.005 мкМ	КХВ	Солодкі напої	ЖЗС: 0.3 нМ ТАР: 0.7 нМ	-	ЖЗС: 26.8 мкА/мкМ ТАР: 9.83 мкА/мкМ	[127]
СВЕ	вГО-ЦТМАБ-nPt	ЖЗС	-	10-0.08 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	4.2 нМ	-	2.55 мкА/мкМ	[134]
СВЕ	вГО-nAu	ЖЗС	-	109.1-0.02 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	2 нМ	-	0.5 мкА/мкМ	[126]
СВЕ	вГО-ІР-nAu	СЧАГ	-	0.2-0.0006 мкМ	ДІВ	Солодкі напої, желе, сік	0.43 нМ	-	193 мкА/мкМ	[128]
СВЕ	вГО-ПДДА-nNi	СЧАГ	-	10-0.05 мкМ	ДІВ	Сік	8 нМ	-	0.83 мкА/мкМ	[129]
СВЕ	ZnO-поліцістеїн	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 3-0.1 мкМ ТАР: 1.86-0.07 мкМ	ДІВ	Сік	ЖЗС: 31 нМ ТАР: 10 нМ	-	-	[155]
ВПЕ	ZnO-ПАБСК	ТАР	-	5.4-1.25 мкМ. та 1.25-0.034 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	80 нМ	-	1.21 мкА/мкМ 2.2 мкА/мкМ	[135]
AuE	ZnO-хітозан- БШВН	СЧАГ	-	10-0.5 мкМ	ДІВ	Солодоці, желе, напої	400 нМ	-	0.49 мкА/мкМ	[136]
СВЕ	TiO <sub>2</sub> -вГО	СЧАГ	-	5-0.3 мкМ	ДІВ	Молочні напої	50 нМ	-	0.076 мкА/мкМ	[153]
ВПЕ	NiO-ІР-БШВН	КАН	-	650-70 мкМ	КХВ	Сік	20 нМ	60 нМ	0.22 мкА/мкМ	[157]
ВПЕ	CdO-ІР-БШВН	КАН	-	700-0.1 мкМ	КХВ	Сік	40 нМ	-	0.1 мкА/мкМ	[158]
ВПЕ	MoO <sub>2</sub>	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 2-0.16 мкМ ТАР: 2-0.16 мкМ	ДІВ	Фармацевтичн і препарати	ЖЗС: 60 нМ ТАР: 40 нМ	-	ЖЗС: 2.76 мкА/мкМ ТАР: 2.16 мкА/мкМ	[138]
ВПЕ	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	ЖЗС, ТАР	Так	ЖЗС: 4.5-0.26 мкМ ТАР: 4.5-0.26 мкМ	КХВ	Сік	ЖЗС: 20 нМ ТАР: 30 нМ	-	ЖЗС: 8.70 мкА/мкМ ТАР: 4.10 мкА/мкМ	[132]
ВПЕ	MoO <sub>3</sub>	СЧАГ	-	6-0.36 мкМ	КХВ	Желатин	380 нМ	-	0.69 мкА/мкМ	[137]

СВЕ	БШВН-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЖЗС	-	2.5-0.2 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	1.4 нМ	4.6 нМ	36.26 мкА/мкМ	[121]
СВЕ	ТьНСF@PEDOT	ТАР	-	206-0.1 мкМ	ДІВ	Солодкі напої, желе, цукерки, чіпси	32 нМ	-	1.24 мкА/мкМ	[139]
ВПЕ	Со <sub>с</sub>	ЖЗС,СЧ AG,ТАР	ЖЗС-СЧА Гні, ЖЗС-ТАР, СЧАГ-ТАР так	ЖЗС:3-0.12 мкМ ТАР: 3-0.12 мкМ СЧАГ: 3-0.12 мкМ	КХВ	Желе	ЖЗС: 900 нМ ТАР: 300 нМ СЧАГ:80 нМ	-	ЖЗС:0.46 мкА/мкМ ТАР:0.8 мкА/мкМ СЧАГ:3.85 мкА/мкМ	[159]
ДБА		КАН	-	1.3-0.06 мкМ	ДІВ	Вода, цукерки	7 нМ	21 нМ	15.7 мкА/мкМ	[165]
СВЕ	вГО-ПАМА-β-ЦД	ЖЗС ТАР	Так	20-0.05 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	ЖЗС:12 нМ ТАР: 14 нМ	ЖЗС: 42 нМ ТАР: 48 нМ	ЖЗС: 0.30 мкА/мкМ ТАР: 0.27 мкА/мкМ	[168]
СВЕ	мГО-ІР-β-ЦД- МІП-nAu	ЖЗС	-	2-0.005 мкМ	ДІВ	Солодкі напої	2 нМ	-	0.025 мкА/мкМ	[169]
СВЕ	вГО-nAu- поліетиленімін-β- ЦД	ЖЗС		50-0.001 мкМ	ДІВ	Соки	0.5 нМ	-	0.977 мкА/мкМ	[170]
СВЕ	ГА-β-ЦД	П4R	-	1-0.001 мкМ	ДІВ	Соки	0.3 нМ	-	25 мкА/мкМ	[41]

ПРКЕ - підвісний ртутний краплинний електрод ; СВЕ - скловуглецевий електрод; БШВН - багатошарові вуглецеві нанотрубки; КХВ - квадратно-хвильова вольтамперометрія; nAu - наночастинки золота; місгоAl - мікрволокно алюмінію; ГФ - графен; мезоГО<sub>2</sub> - мезопористий оксид титану; МІП - молекулярно-імпрегнований полімер; вГО - відновлений оксид графену; ІР - іонна рідина; РФ - резорцинол-формальдегідна смола; О-ОШВН - окиснені одношарові вуглецеві нанотрубки. ДВЕ - друкований вуглецевий електрод; ГО - оксид графену; ВЛР - вольтамперометрія з лінійною розгорткою; КВКЕ - керамічно-вугільний композитний електрод; ВОЕ - вуглецево-олівцевий електрод; СВПЕ - скловуглецевий пастовий електрод; ДБА - допований бором алмазний електрод; О-БШВН - окиснені багатошарові вуглецеві нанотрубки; ДДС - додецилсульфат натрію; ЦПБ - цетилпіридиній бромід; ЦТМАБ - цетилтриметиламоній бромід; nPt - наночастинки платини; ПДДА - полі (диалілдиметиламоній хлорид); nNi - наночастинки нікелю; ПАБСК - поліамінобензенсульфонова кислота; AuЕ- золотий електрод; Со<sub>с</sub> - [біс(3,5-диметил-1-піразоліл)метан-NN]кобальт(II) (СоС); ТьНСF@PEDOT - полі(3,4-етилендіокситіофен) на гексаціанофераті тербію; ПАМА - полідіалілдіметиламоній хлорид; β-ЦД - β-циклодекстрин; мГО - магнітний оксид графену; ГА - графеновий аерогель.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Узагальнено дані про хроматографічні, спектрометричні та електрофоретичні методи визначення азобарвників, висвітлено відповідні недоліки й переваги та проаналізовано доцільність їх використання для рутинного аналізу. Відзначено, що значну кількість робіт присвячено вольтамперометричному визначення харчових азобарвників, а головним недоліком описаних сенсорів є коштовні модифікатори або складність їх одержання. Таким чином, не зважаючи на досить високу чутливість, описані сенсори не знайшли використання в практиці аналізу.
2. Відмічено, що  $\beta$ -ЦД має здатність утворювати комплекси по типу гість-господар з азобарвниками складу 1:1 та знайшов широке використання як компонент сорбентів для їх концентрування з водних розчинів. Виходячи з цього можна припустити, що  $\beta$ -ЦД є перспективним адсорбційним модифікатором вугільно-пастового електроду для визначення харчових азобарвників.
3. Зазначено, що на сьогоднішній день не має єдиної точки зору щодо ймовірного механізму окиснення харчових азобарвників, що обумовлено недостатністю та суперечливістю експериментальних даних та актуалізує завдання проведення комплексного дослідження редокс-поведінки різних азобарвників.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, *Classifications, Properties, Recent Synthesis and Applications of Azo Dyes*, *Heliyon* **6**, (2020).
- [2] A. Bafana, S. S. Devi, and T. Chakrabarti, *Azo Dyes: Past, Present and the Future*, *Environ. Rev.* **19**, 350 (2011).
- [3] D. Villaño, C. García-Viguera, and P. Mena, *Colors: Health Effects*, *Encycl. Food Heal.* 265 (2015).
- [4] S. C. DeVito, *Predicting Azo Dye Toxicity*, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **23**, 249 (1993).
- [5] World Health Organization, WHO Technical Report Series: Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, 1983.
- [6] European Food Safety Authority, *Scientific Opinion on the Re-Evaluation of Sunset Yellow FCF (E 110) as a Food Additive*, *EFSA J.* **7**, (2009).
- [7] European Food Safety Authority, *Scientific Opinion on the Re-Evaluation of Ponceau 4R (E 124) as a Food Additive*, *EFSA J.* **7**, 1 (2009).
- [8] E. Panel, N. Sources, and F. Ans, *Scientific Opinion on the Re-Evaluation Tartrazine (E 102)*, *EFSA J.* **7**, (2009).
- [9] European Food Safety Authority, *Scientific Opinion on the Re-Evaluation of Azorubine/Carmoisine (E 122) as a Food Additive*, *EFSA J.* **7**, (2009).
- [10] European Food Safety Authority, *Scientific Opinion on the Re-Evaluation of Allura Red AC (E 129) as a Food Additive*, *EFSA J.* **7**, 1 (2009).
- [11] C. Shimada, K. Kano, Y. F. Sasaki, I. Sato, and S. Tsudua, *Differential Colon DNA Damage Induced by Azo Food Additives between Rats and Mice*, *J. Toxicol. Sci.* **35**, 547 (2010).
- [12] S. Tsuda, M. Murakami, N. Matsusaka, K. Kano, K. Taniguchi, and Y. F. Sasaki, *DNA Damage Induced by Red Food Dyes Orally Administered to Pregnant and Male Mice*, *Toxicol. Sci.* **61**, 92 (2001).
- [13] Y. F. Sasaki, S. Kawaguchi, A. Kamaya, M. Ohshita, K. Kabasawa, K. Iwama, K. Taniguchi, and S. Tsuda, *The Comet Assay with 8 Mouse Organs: Results with 39 Currently Used Food Additives*, *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*

- 519**, 103 (2002).
- [14] World Health Organization, WHO Technical Report Series: Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, 2011.
- [15] World Health Organization, WHO Technical Report Series: Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, 2017.
- [16] D. Bhatt, K. Vyas, S. Singh, P. J. John, and I. Soni, *Tartrazine Induced Neurobiochemical Alterations in Rat Brain Sub-Regions*, Food Chem. Toxicol. **113**, 322 (2018).
- [17] H. Imane, S. Bellahcen, and F. Souna, *A 90 Day Oral Toxicity Study of Tartrazine , a Synthetic Food Dye , in Wistar Rats*, Int. J. Pharm. Pharm. Sci. **3**, 159 (2011).
- [18] European Food Safety Authority, *Statement on Allura Red AC and Other Sulphonated Mono Azo Dyes Authorised as Food and Feed Additives*, EFSA J. **11**, 1 (2013).
- [19] Y. Gao, C. Li, J. shen, H. Yin, X. An, and H. Jin, *Effect of Food Azo Dye Tartrazine on Learning and Memory Functions in Mice and Rats, and the Possible Mechanisms Involved*, J. Food Sci. **76**, (2011).
- [20] L. I. Khayyat, A. E. Essawy, J. M. Sorour, and A. Soffar, *Sunset Yellow and Allura Red Modulate Bcl2 and COX2 Expression Levels and Confer Oxidative Stress-Mediated Renal and Hepatic Toxicity in Male Rats*, PeerJ **2018**, 1 (2018).
- [21] K. Elbanna, O. M. Sarhan, M. Khider, M. Elmogy, H. H. Abulreesh, and M. R. Shaaban, *Microbiological, Histological, and Biochemical Evidence for the Adverse Effects of Food Azo Dyes on Rats*, J. Food Drug Anal. **25**, 667 (2017).
- [22] K. A. Amin, H. Abdel Hameid, and A. H. Abd Elsttar, *Effect of Food Azo Dyes Tartrazine and Carmoisine on Biochemical Parameters Related to Renal, Hepatic Function and Oxidative Stress Biomarkers in Young Male Rats*, Food Chem. Toxicol. **48**, 2994 (2010).
- [23] L. A. M. Ai-Mashhedy and A. N. Fijer, *Acute Toxicity of Food Additives Tartrazine and Carmoisine on White Male Mice*, Int. J. PharmTech Res. **9**, 364 (2016).
- [24] E. M. M. Del Valle, *Cyclodextrins and Their Uses: A Review*, Process Biochem. **39**, 1033 (2004).



- [25] S. V. Kurkov and T. Loftsson, *Cyclodextrins*, *Int. J. Pharm.* **453**, 167 (2013).
- [26] G. Astray, C. Gonzalez-Barreiro, J. C. Mejuto, R. Rial-Otero, and J. Simal-Gándara, *A Review on the Use of Cyclodextrins in Foods*, *Food Hydrocoll.* **23**, 1631 (2009).
- [27] T. Ogoshi and A. Harada, *Chemical Sensors Based on Cyclodextrin Derivatives*, *Sensors* **8**, 4961 (2008).
- [28] A. Matencio, S. Navarro-Orcajada, F. García-Carmona, and J. M. López-Nicolás, *Applications of Cyclodextrins in Food Science. A Review*, *Trends Food Sci. Technol.* **104**, 132 (2020).
- [29] R. Agrawal and V. Gupta, *Cyclodextrins – A Review on Pharmaceutical Application for Drug Delivery*, *Int. J. Pharm. Front. Res.* **2**, 95 (2012).
- [30] B. Hosangadi and S. Palekar, *Preferential Inclusion of Food Colours via Formation of Their Inclusion Complexes with  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ -CD)*, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **7**, 321 (1989).
- [31] M. Suzuki and Y. Sasaki, *Inclusion Compounds of Cyclodextrin and Azo Dyes. II  $^1H$  Nuclear Magnetic Resonance and Circular Dichroism Spectra of Cyclodextrin and Azo Dyes with a Naphtalene Nucleuse*, *Chem. Pharm. Bull.* **27**, 1343 (1970).
- [32] M. Suzuki, Y. Sasaki, and M. Sugiura, *Inclusion Compounds of Cyclodextrin and Azo Dyes. III  $^{13}C$  Nuclear Magnetic Resonance and Circular Dichroism Spectra of Cyclodextrin and Azo Dyes with a Naphtalene Nucleuse*, *Chem. Pharm. Bull.* **8**, 1797 (1970).
- [33] H. Zhang, G. Chen, L. Wang, L. Ding, Y. Tian, W. Jin, and H. Zhang, *Study on the Inclusion Complexes of Cyclodextrin and Sulphonated Azo Dyes by Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, *Int. J. Mass Spectrom.* **255–256**, 1 (2006).
- [34] H. Y. Huang, Y. C. Shih, and Y. C. Chen, *Determining Eight Colorants in Milk Beverages by Capillary Electrophoresis*, *J. Chromatogr. A* **959**, 317 (2002).
- [35] P. Česla, J. Fischer, E. Tesařová, P. Jandera, and V. Staněk, *Effects of Capillary Coating and  $\beta$ -Cyclodextrin Additive to the Background Electrolyte on Separation of Sulphonated Azodyes by Capillary Zone Electrophoresis*, *J. Chromatogr. A* **1149**, 358 (2007).
- [36] J. Yi, L. Zeng, Q. Wu, L. Yang, and T. Xie, *Sensitive Simultaneous Determination*

- of Synthetic Food Colorants in Preserved Fruit Samples by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection*, Food Anal. Methods **11**, 1608 (2018).
- [37] J. F. Flores-Aguilar, L. C. Medrano, E. Perez-Escalante, J. A. Rodriguez, R. L. Camacho-Mendoza, and I. S. Ibarra, *Large-volume Sample Stacking with Polarity Switching for Analysis of Azo Dyes in Water Samples by Capillary Electrophoresis*, Int. J. Environ. Anal. Chem. **99**, 1255 (2019).
- [38] R. Kaur and U. Gupta, *Preconcentration of Sunset Yellow Dye Using  $\beta$ -Cyclodextrin Butanediol Diglycidyl Ether Polymer as the Solid Phase Extractant*, Chem. Sci. Trans. **3**, 475 (2014).
- [39] X. Qin and X. Zhu, *Determination of Allura Red in Food by Ionic Liquid SS-Cyclodextrin-Cross-Linked Polymer Solid Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography*, Anal. Lett. **49**, 189 (2016).
- [40] A. Abdalkhalig, A. Bakheet, and X. Zhu, *Ionic Liquids- $\beta$ -Cyclodextrin Polymer for Separation / Analysis Allura Red in Food Samples*, International J. Bioorganic Chem. **2**, 30 (2017).
- [41] X. Ma, Y. Xie, Y. Yu, L. Lu, G. Liu, Y. Yu, and C. Hu, *Three-Dimensional  $\beta$ -Cyclodextrin Functionalized Graphene Aerogels: An Enhanced Electrochemical Sensing Platform for Quantification of Ponceau 4R*, J. Electroanal. Chem. **823**, 437 (2018).
- [42] R. Li, Z. T. Jiang, and Y. H. Liu, *Direct Solid-Phase Spectrophotometric Determination of Tartrazine in Soft Drinks Using  $\beta$ -Cyclodextrin Polymer as Support*, J. Food Drug Anal. **16**, 91 (2008).
- [43] N. Li and X. M. Lei, *Adsorption of Ponceau 4R from Aqueous Solutions by Polyamidoamine- Cyclodextrin Crosslinked Copolymer*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. **74**, 167 (2012).
- [44] Y. Wu, Z. Jia, C. Bo, and X. Dai, *Preparation of Magnetic  $\beta$ -Cyclodextrin Ionic Liquid Composite Material with Different Ionic Liquid Functional Group Substitution Contents and Evaluation of Adsorption Performance for Anionic Dyes*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **614**, 126147 (2021).

- [45] M. Usman, A. Ahmed, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, and H. Cong, *Simultaneous Adsorption of Heavy Metals and Organic Dyes by  $\beta$ -Cyclodextrin-Chitosan Based Cross-Linked Adsorbent*, Carbohydr. Polym. **255**, 117486 (2021).
- [46] A. Yilmaz, E. Yilmaz, M. Yilmaz, and R. A. Bartsch, *Removal of Azo Dyes from Aqueous Solutions Using Calix[4]Arene and  $\beta$ -Cyclodextrin*, Dye. Pigment. **74**, 54 (2007).
- [47] E. Y. Ozmen, M. Sezgin, A. Yilmaz, and M. Yilmaz, *Synthesis of  $\beta$ -Cyclodextrin and Starch Based Polymers for Sorption of Azo Dyes from Aqueous Solutions*, Bioresour. Technol. **99**, 526 (2008).
- [48] E. Yilmaz, S. Memon, and M. Yilmaz, *Removal of Direct Azo Dyes and Aromatic Amines from Aqueous Solutions Using Two  $\beta$ -Cyclodextrin-Based Polymers*, J. Hazard. Mater. **174**, 592 (2010).
- [49] Y. Jiang, B. Liu, J. Xu, K. Pan, H. Hou, J. Hu, and J. Yang, *Cross-Linked Chitosan/ $\beta$ -Cyclodextrin Composite for Selective Removal of Methyl Orange: Adsorption Performance and Mechanism*, Carbohydr. Polym. **182**, 106 (2018).
- [50] A. Mohammadi and P. Veisi, *High Adsorption Performance of  $\beta$ -Cyclodextrin-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for the Removal of Organic Dyes from Water and Industrial Wastewater*, J. Environ. Chem. Eng. **6**, 4634 (2018).
- [51] F. Zhan, F. Gao, X. Wang, L. Xie, F. Gao, and Q. Wang, *Determination of Lead(II) by Adsorptive Stripping Voltammetry Using a Glassy Carbon Electrode Modified with  $\beta$ -Cyclodextrin and Chemically Reduced Graphene Oxide Composite*, Microchim. Acta **183**, 1169 (2016).
- [52] F. Zhang, S. Gu, Y. Ding, Z. Zhang, and L. Li, *A Novel Sensor Based on Electropolymerization of  $\beta$ -Cyclodextrin and L-Arginine on Carbon Paste Electrode for Determination of Fluoroquinolones*, Anal. Chim. Acta **770**, 53 (2013).
- [53] A. Ferancová, E. Korgová, R. Mikó, and J. Labuda, *Determination of Tricyclic Antidepressants Using a Carbon Paste Electrode Modified with  $\beta$ -Cyclodextrin*, J. Electroanal. Chem. **492**, 74 (2000).
- [54] X. Yu, Y. Chen, L. Chang, L. Zhou, F. Tang, and X. Wu,  *$\beta$ -Cyclodextrin Non-Covalently Modified Ionic Liquid-Based Carbon Paste Electrode as a Novel*

- Voltammetric Sensor for Specific Detection of Bisphenol A*, *Sensors Actuators, B Chem.* **186**, 648 (2013).
- [55] E. Khaled, M. S. Kamel, H. N. A. Hassan, A. A. Haroun, A. M. Youssef, and H. Y. Aboul-Enein, *Novel Multi Walled Carbon Nanotubes/ $\beta$ -Cyclodextrin Based Carbon Paste Electrode for Flow Injection Potentiometric Determination of Piroxicam*, *Talanta* **97**, 96 (2012).
- [56] N. F. Atta, A. Galal, and D. M. El-Said, *Electrochemical Sensor Based on Incorporation of Gold Nanoparticles, Ionic Liquid Crystal, and  $\beta$ -Cyclodextrin into Carbon Paste Composite for Ultra-Sensitive Determination of Norepinephrine in Real Samples*, *Can. J. Chem.* **97**, 805 (2019).
- [57] S. J. Willyam, E. Saepudin, and T. A. Ivandini,  *$\beta$ -Cyclodextrin/ $Fe_3O_4$  nanocomposites for an Electrochemical Non-Enzymatic Cholesterol Sensor*, *Anal. Methods* **12**, 3454 (2020).
- [58] Z. Zhou, P. Zhao, C. Wang, P. Yang, Y. Xie, and J. Fei, *Ultra-Sensitive Amperometric Determination of Quercetin by Using a Glassy Carbon Electrode Modified with a Nanocomposite Prepared from Aminated Graphene Quantum Dots, Thiolated  $\beta$ -Cyclodextrin and Gold Nanoparticles*, *Microchim. Acta* **187**, 1 (2020).
- [59] J. Zou, Z. Liu, Y. Guo, and C. Dong, *Electrochemical Sensor for the Facile Detection of Trace Amounts of Bisphenol A Based on Cyclodextrin-Functionalized Graphene/Platinum Nanoparticles*, *Anal. Methods* **9**, 134 (2017).
- [60] M. Wei, D. Tian, S. Liu, X. Zheng, S. Duan, and C. Zhou,  *$\beta$ -Cyclodextrin Functionalized Graphene Material: A Novel Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of 2-Chlorophenol and 3-Chlorophenol*, *Sensors Actuators, B Chem.* **195**, 452 (2014).
- [61] S. Palanisamy, T. Kokulnathan, S. M. Chen, V. Velusamy, and S. K. Ramaraj, *Voltammetric Determination of Sudan I in Food Samples Based on Platinum Nanoparticles Decorated on Graphene- $\beta$ -Cyclodextrin Modified Electrode*, *J. Electroanal. Chem.* **794**, 64 (2017).
- [62] A. C. Pereira, A. E. F. Oliveira, and G. B. Bettio,  *$\beta$ -Cyclodextrin*

- Electropolymerization: Mechanism, Electrochemical Behavior, and Optimization*, Chem. Pap. **73**, 1795 (2019).
- [63] S. Cosnier and A. Karyakin, *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications* (2010).
- [64] G. Roa Morales, T. Ramírez Silva, and L. Galicia, *Carbon Paste Electrodes Electrochemically Modified with Cyclodextrins*, J. Solid State Electrochem. **7**, 355 (2003).
- [65] A. Hernández-Jiménez, G. Roa-Morales, H. Reyes-Pérez, P. Balderas-Hernández, C. E. Barrera-Díaz, and M. Bernabé-Pineda, *Voltammetric Determination of Metronidazole Using a Sensor Based on Electropolymerization of  $\alpha$ -Cyclodextrin over a Carbon Paste Electrode*, Electroanalysis **28**, 704 (2016).
- [66] Q. Qin, X. Bai, and Z. Hua, *Electropolymerization of a Conductive  $\beta$ -Cyclodextrin Polymer on Reduced Graphene Oxide Modified Screen-Printed Electrode for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid*, J. Electroanal. Chem. **782**, 50 (2016).
- [67] Z. Jiang, G. Li, and M. Zhang, *Electrochemical Sensor Based on Electro-Polymerization of  $\beta$ -Cyclodextrin and Reduced-Graphene Oxide on Glassy Carbon Electrode for Determination of Gatifloxacin*, Sensors Actuators, B Chem. **228**, 59 (2016).
- [68] M. B. Wayu, L. T. DiPasquale, M. A. Schwarzmann, S. D. Gillespie, and M. C. Leopold, *Electropolymerization of  $\beta$ -Cyclodextrin onto Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Films for Enhanced Selective Detection of Uric Acid*, J. Electroanal. Chem. **783**, 192 (2016).
- [69] A. E. F. Oliveira, G. B. Bettio, and A. C. Pereira, *Optimization of an Electrochemical Sensor for Determination of Imidacloprid Based on  $\beta$ -Cyclodextrin Electropolymerization on Glassy Carbon Electrode*, Electroanalysis **30**, 1929 (2018).
- [70] A. E. F. Oliveira, G. B. Bettio, and A. C. Pereira, *An Electrochemical Sensor Based on Electropolymerization of  $\beta$ -Cyclodextrin and Reduced Graphene Oxide on a Glassy Carbon Electrode for Determination of Neonicotinoids*, Electroanalysis **30**,

- 1918 (2018).
- [71] G. M. Greenway, N. Kometa, and R. Macrae, *The Determination of Food Colours by HPLC with On-Line Dialysis for Sample Preparation*, Food Chem. **43**, 137 (1992).
- [72] F. Gosetti, V. Gianotti, S. Polati, and M. C. Gennaro, *HPLC-MS Degradation Study of E110 Sunset Yellow FCF in a Commercial Beverage*, J. Chromatogr. A **1090**, 107 (2005).
- [73] A. D. Lestari, A. Rohman, and S. Martono, *Analytical Method Validation of Reversed Phase HPLC for Quantitative Analysis of Tartrazine and Auramine o in Powder Drinks*, Food Res. **4**, 2037 (2020).
- [74] A. S. Al-Kharosi, W. A. Al-Sabari, F. H. AL-Shidhani, S. A. Alfarsi, and S. M. Taha, *A Simple Method for Simultaneous Determination of Commonly Used Artificial Food Colors and Preservatives in Soda, Jam, and Yogurt by HPLC-PDA*, Brazilian J. Anal. Chem. **7**, 18 (2020).
- [75] A. Maria de Souza Santos Cheibub, E. Silva Bahiense de Lyra, B. Jardim Alves, R. Andrade Donagemma, and A. Duarte Pereira Netto, *Development and Validation of a Multipurpose and Multicomponent Method for the Simultaneous Determination of Six Synthetic Dyes in Different Foodstuffs by HPLC-UV-DAD*, Food Chem. **323**, 126811 (2020).
- [76] Y. M. G. Al Shamari, A. A. Alwarthan, S. M. Wabaidur, M. A. Khan, A. A. Alqadami, and M. R. Siddiqui, *New Ultra Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometric Method for the Determination of Allura Red in Soft Drinks Using Corncob as Solid Phase Extraction Sorbent: Analysis and Food Waste Management Approach*, J. King Saud Univ. - Sci. **32**, 1135 (2020).
- [77] A. I. Palianskikh, S. I. Sychik, S. M. Leschev, Y. M. Pliashak, T. A. Fiodarava, and L. L. Belyshava, *Development and Validation of the HPLC-DAD Method for the Quantification of 16 Synthetic Dyes in Various Foods and the Use of Liquid Anion Exchange Extraction for Qualitative Expression Determination*, Food Chem. **369**, 130947 (2022).
- [78] M. Ma, X. Luo, B. Chen, S. Su, and S. Yao, *Simultaneous Determination of Water-*

- Soluble and Fat-Soluble Synthetic Colorants in Foodstuff by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection-Electrospray Mass Spectrometry*, J. Chromatogr. A **1103**, 170 (2006).
- [79] K. S. Miniotti, C. F. Sakellariou, and N. S. Thomaidis, *Determination of 13 Synthetic Food Colorants in Water-Soluble Foods by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Diode-Array Detector*, Anal. Chim. Acta **583**, 103 (2007).
- [80] F. Gosetti, P. Frascarolo, E. Mazzucco, V. Gianotti, M. Bottaro, and M. C. Gennaro, *Photodegradation of E110 and E122 Dyes in a Commercial Aperitif. A High Performance Liquid Chromatography-Diode Array-Tandem Mass Spectrometry Study*, J. Chromatogr. A **1202**, 58 (2008).
- [81] M. Kucharska and J. Grabka, *A Review of Chromatographic Methods for Determination of Synthetic Food Dyes*, Talanta **80**, 1045 (2010).
- [82] C. Ji, F. Feng, Z. Chen, and X. Chu, *Highly Sensitive Determination of 10 Dyes in Food with Complex Matrices Using SPE Followed by UPLC-DAD-Tandem Mass Spectrometry*, J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. **34**, 93 (2011).
- [83] D. Pagáčiková and J. Lehotay, *Determination of Synthetic Colors in Meat Products Using High-Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detector*, J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. **38**, 579 (2015).
- [84] B. Aşçi, Ş. Dinç Zor, and Ö. Aksu Dönmez, *Development and Validation of HPLC Method for the Simultaneous Determination of Five Food Additives and Caffeine in Soft Drinks*, Int. J. Anal. Chem. **2016**, (2016).
- [85] F. Z. Mazdeh, A. R. Khorrami, Z. Moradi-Khatoonabadi, F. E. Aftabdari, M. R. S. Ardekani, G. Moghaddam, and M. Hajimahmoodi, *Determination of 8 Synthetic Food Dyes by Solid Phase Extraction and Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography*, Trop. J. Pharm. Res. **15**, 173 (2016).
- [86] M. Iammarino, A. Mentana, D. Centonze, C. Palermo, M. Mangiacotti, and A. E. Chiaravalle, *Simultaneous Determination of Twelve Dyes in Meat Products: Development and Validation of an Analytical Method Based on HPLC-UV-Diode Array Detection*, Food Chem. **285**, 1 (2019).

- [87] M. Iammarino, A. Mentana, D. Centonze, C. Palermo, M. Mangiacotti, and A. E. Chiaravalle, *Chromatographic Determination of 12 Dyes in Meat Products by HPLC-UV-DIODE Array Detection*, *MethodsX* **6**, 856 (2019).
- [88] K. Bevziuk, A. Chebotarev, A. Koicheva, and D. Snigur, *Adsorption of Anionic Food Azo Dyes from Aqueous Solution by Silica Modified with Cetylpyridinium Chloride*, *Chem. Mon.* **149**, 2153 (2018).
- [89] E. C. Vidotti, J. C. Cancino, C. C. Oliveira, and E. Rollemberg, *Simultaneous Determination of Food Dyes by First Derivative Spectrophotometry with Sorption onto Polyurethane Foam*, *Anal. Sci.* **21**, 149 (2005).
- [90] J. J. B. Nevado, J. R. Flores, and M. J. V. Llerena, *Simultaneous Determination of Quinoline Yellow and Sunset Yellow by Derivative Spectrophotometry and Ratio Spectra Derivative*, *Anal. Lett.* **27**, 1009 (1994).
- [91] J. J. B. Nevado, C. G. Cabanillas, and A. M. C. Salcedo, *Simultaneous Spectrophotometric Determination of Three Food Dyes by Using the First Derivative of Ratio Spectra*, *Talanta* **42**, 2043 (1995).
- [92] F. Turak, M. Dinç, Ö. Dülger, and M. U. Özgür, *Four Derivative Spectrophotometric Methods for the Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R in Drinks and Comparison with High Performance Liquid Chromatography*, *Int. J. Anal. Chem.* **2014**, (2014).
- [93] F. Turak and M. U. Ozgur, *Simultaneous Determination of Allura Red and Ponceau 4R in Drinks with the Use of Four Derivative Spectrophotometric Methods and Comparison with High-Performance Liquid Chromatography*, *J. AOAC Int.* **96**, 1377 (2013).
- [94] E. Dinç, E. Baydan, M. Kanbur, and F. Onur, *Spectrophotometric Multicomponent Determination of Sunset Yellow, Tartrazine and Allura Red in Soft Drink Powder by Double Divisor-Ratio Spectra Derivative, Inverse Least-Squares and Principal Component Regression Methods*, *Talanta* **58**, 579 (2002).
- [95] P. L. López-De-Alba, K. Wróbel-Kaczmarczyk, K. Wróbel, L. López-Martínez, and J. A. Hernández, *Spectrophotometric Determination of Allura Red (R40) in Soft Drink Powders Using the Universal Calibration Matrix for Partial Least Squares*



- Multivariate Method*, Anal. Chim. Acta **330**, 19 (1996).
- [96] A. Amraei, A. Niazi, M. Alimoradi, and M. Hosseini, *Cloud Point Extraction and Simultaneous Spectrophotometric Determination of Allura Red and Carmoisine Using Wavelet Orthogonal Signal Correction–Partial Least Squares Method*, J. Anal. Chem. **74**, 93 (2019).
- [97] M. Soylak, Y. E. Unsal, and M. Tuzen, *Spectrophotometric Determination of Trace Levels of Allura Red in Water Samples after Separation and Preconcentration*, Food Chem. Toxicol. **49**, 1183 (2011).
- [98] J. Karpińska, *Derivative Spectrophotometry - Recent Applications and Directions of Developments*, Talanta **64**, 801 (2004).
- [99] F. J. Liu, C. T. Liu, W. Li, and A. N. Tang, *Dispersive Solid-Phase Microextraction and Capillary Electrophoresis Separation of Food Colorants in Beverages Using Diamino Moiety Functionalized Silica Nanoparticles as Both Extractant and Pseudostationary Phase*, Talanta **132**, 366 (2015).
- [100] P. M. Nowak, *Simultaneous Quantification of Food Colorants and Preservatives in Sports Drinks by the High Performance Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis Methods Evaluated Using the Red-Green-Blue Model*, J. Chromatogr. A **1620**, (2020).
- [101] A. P. Patsovskii, N. V. Rudometova, and Y. S. Kamentsev, *Electrophoretic Determination of Synthetic Dyes in Alcoholic Beverages*, J. Anal. Chem. **59**, 150 (2004).
- [102] F. J. Liu, C. T. Liu, W. Li, and A. N. Tang, *Dispersive Solid-Phase Microextraction and Capillary Electrophoresis Separation of Food Colorants in Beverages Using Diamino Moiety Functionalized Silica Nanoparticles as Both Extractant and Pseudostationary Phase*, Talanta **132**, 366 (2015).
- [103] J. J. Gooding, R. G. Compton, C. M. Brennan, and J. H. Atherton, *The Mechanism of the Electro-Reduction of Some Azo Dyes*, Electroanalysis **8**, 519 (1996).
- [104] Y. Castrillejo, R. Pardo, E. Barrado, and P. S. Batanero, *Determination of Food Additive Azo Dyes at an HMDE with Adsorptive Stripping Voltammetry*, Electroanalysis **2**, 553 (1990).

- [105] Y. Ni and J. Bai, *Simultaneous Determination of Amaranth and Sunset Yellow by Ratio Derivative Voltammetry*, *Talanta* **44**, 105 (1997).
- [106] S. Combeau, M. Chatelut, and O. Vittori, *Identification and Simultaneous Determination of Azorubin, Allura Red and Ponceau 4R by Differential Pulse Polarography: Application to Soft Drinks*, *Talanta* **56**, 115 (2002).
- [107] S. Chanlon, L. Joly-Pottuz, M. Chatelut, O. Vittori, and J. L. Cretier, *Determination of Carmoisine, Allura Red and Ponceau 4R in Sweets and Soft Drinks by Differential Pulse Polarography*, *J. Food Compos. Anal.* **18**, 503 (2005).
- [108] M. Gómez, V. Arancibia, C. Rojas, and E. Nagles, *Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Tartrazine and Sunset Yellow in Gelatins and Soft Drink Powder in the Presence of Cetylpyridinium Bromide*, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 7493 (2012).
- [109] S. Tvorynska, B. Josypčuk, J. Barek, and L. Dubenska, *Electrochemical Behavior and Sensitive Methods of the Voltammetric Determination of Food Azo Dyes Amaranth and Allura Red AC on Amalgam Electrodes*, *Food Anal. Methods* **12**, 409 (2019).
- [110] J. Penagos-Llanos, O. García-Beltrán, J. A. Calderón, E. Nagles, and J. J. Hurtado, *Carbon Paste Composite with  $Co_3O_4$  as a New Electrochemical Sensor for the Detection of Allura Red by Reduction*, *Electroanalysis* **31**, 695 (2019).
- [111] B. Claux and O. Vittori, *Bismuth Film Electrode as an Alternative for Mercury Electrodes: Determination of Azo Dyes and Application for Detection in Food Stuffs*, *Electroanalysis* **19**, 2243 (2007).
- [112] K. Asadpour-Zeynali and F. Mollarasouli, *Bismuth and Bismuth-Chitosan Modified Electrodes for Determination of Two Synthetic Food Colorants by Net Analyte Signal Standard Addition Method*, *Cent. Eur. J. Chem.* **12**, 711 (2014).
- [113] K. Asadpour-Zeynali and M. Aleshi, *Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode by Bismuth-Chitosan Nanosheets for Electrocatalytic Reduction and Determination of Tartrazine*, *Port. Electrochim. Acta* **32**, 369 (2015).
- [114] O. I. Lipskikh, E. I. Korotkova, J. Barek, V. Vyskocil, M. Saqib, and E. P. Khristunova, *Simultaneous Voltammetric Determination of Brilliant Blue FCF and*

- Tartrazine for Food Quality Control*, *Talanta* **218**, 121136 (2020).
- [115] J. A. Rodríguez, M. G. Juárez, C. A. Galán-Vidal, J. M. Miranda, and E. Barrado, *Determination of Allura Red and Tartrazine in Food Samples by Sequential Injection Analysis Combined with Voltammetric Detection at Antimony Film Electrode*, *Electroanalysis* **27**, 2329 (2015).
- [116] W. Zhang, T. Liu, X. Zheng, W. Huang, and C. Wan, *Surface-Enhanced Oxidation and Detection of Sunset Yellow and Tartrazine Using Multi-Walled Carbon Nanotubes Film-Modified Electrode*, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* **74**, 28 (2009).
- [117] Y. Zhang, X. Zhang, X. Lu, J. Yang, and K. Wu, *Multi-Wall Carbon Nanotube Film-Based Electrochemical Sensor for Rapid Detection of Ponceau 4R and Allura Red*, *Food Chem.* **122**, 909 (2010).
- [118] J. Zhang, H. Zhu, M. Wang, W. Wang, and Z. Chen, *Electrochemical Determination of Sunset Yellow Based on an Expanded Graphite Paste Electrode*, *J. Electrochem. Soc.* **160**, H459 (2013).
- [119] M. R. Majidi, R. Fadakar Bajeh Baj, and A. Naseri, *Carbon Nanotube-Ionic Liquid (CNT-IL) Nanocomposite Modified Sol-Gel Derived Carbon-Ceramic Electrode for Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Food Samples*, *Food Anal. Methods* **6**, 1388 (2013).
- [120] X. Qiu, L. Lu, J. Leng, Y. Yu, W. Wang, M. Jiang, and L. Bai, *An Enhanced Electrochemical Platform Based on Graphene Oxide and Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite for Sensitive Determination of Sunset Yellow and Tartrazine*, *Food Chem.* **190**, 889 (2016).
- [121] P. Shaikshavali, T. M. Reddy, A. Lakshmi Narayana, O. M. Hussain, G. Venkataprasad, and T. Venu Gopal, *A Powerful Electrochemical Sensor Based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles-Multiwalled Carbon Nanotubes Hybrid for the Effective Monitoring of Sunset Yellow in Soft Drinks*, *J. Food Meas. Charact.* **14**, 3319 (2020).
- [122] M. Wang, Y. Gao, Q. Sun, and J. Zhao, *Sensitively Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Foods Based on Polypyrrole Modified Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes*, *J. Electrochem. Soc.* **161**, B297 (2014).
- [123] S. Jampasa, W. Siangproh, K. Duangmal, and O. Chailapakul, *Electrochemically*

- Reduced Graphene Oxide-Modified Screen-Printed Carbon Electrodes for a Simple and Highly Sensitive Electrochemical Detection of Synthetic Colorants in Beverages*, *Talanta* **160**, 113 (2016).
- [124] C. Akkapinyo, K. Subannajui, Y. Poo-Arporn, and R. P. Poo-Arporn, *Disposable Electrochemical Sensor for Food Colorants Detection by Reduced Graphene Oxide and Methionine Film Modified Screen Printed Carbon Electrode*, *Molecules* **26**, (2021).
- [125] S. Tahtaisleyen, O. Gorduk, and Y. Sahin, *Electrochemical Determination of Tartrazine Using a Graphene/Poly(L-Phenylalanine) Modified Pencil Graphite Electrode*, *Anal. Lett.* **53**, 1683 (2020).
- [126] J. Wang, B. Yang, H. Wang, P. Yang, and Y. Du, *Highly Sensitive Electrochemical Determination of Sunset Yellow Based on Gold Nanoparticles/Graphene Electrode*, *Anal. Chim. Acta* **893**, 41 (2015).
- [127] M. Wang and J. Zhao, *Facile Synthesis of Au Supported on Ionic Liquid Functionalized Reduced Graphene Oxide for Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Drinks*, *Sensors Actuators, B Chem.* **216**, 578 (2015).
- [128] M. Cui, M. Wang, B. Xu, X. Shi, D. Han, and J. Guo, *Determination of Allura Red Using Composites of Water-Dispersible Reduced Graphene Oxide-Loaded Au Nanoparticles Based on Ionic Liquid*, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **96**, 1117 (2016).
- [129] L. Yu, M. Shi, X. Yue, and L. Qu, *Detection of Allura Red Based on the Composite of Poly (Diallyldimethylammonium Chloride) Functionalized Graphene and Nickel Nanoparticles Modified Electrode*, *Sensors Actuators, B Chem.* **225**, 398 (2016).
- [130] X. Yang, H. Qin, M. Gao, and H. Zhang, *Simultaneous Detection of Ponceat 4R and Tartrazine in Food Using Adsorptive Stripping Voltammetry on an Acetylene Black Nanoparticle-Modified Electrode*, *J. Sci. Food Agric.* **91**, 2821 (2011).
- [131] T. A. Silva, A. Wong, and O. Fatibello-Filho, *Electrochemical Sensor Based on Ionic Liquid and Carbon Black for Voltammetric Determination of Allura Red Colorant at Nanomolar Levels in Soft Drink Powders*, *Talanta* **209**, 120588 (2020).
- [132] E. Nagles, M. Ceroni, and J. Hurtado, *Simultaneous Detection of Tartrazine-Sunset Yellow in Food Samples Using Bioxide/Carbon Paste Microcomposite with*

- Lanthanum and Titanium*, J. Electrochem. Sci. Technol. **11**, 421 (2020).
- [133] S. M. Ghoreishi, M. Behpour, and M. Golestaneh, *Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Soft Drinks Using Gold Nanoparticles Carbon Paste Electrode*, Food Chem. **132**, 637 (2012).
- [134] L. Yu, M. Shi, X. Yue, and L. Qu, *A Novel and Sensitive Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide Functionalized Graphene Supported Platinum Nanoparticles Composite Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Sunset Yellow in Soft Drinks*, Sensors Actuators, B Chem. **209**, 1 (2015).
- [135] G. Karim-Nezhad, Z. Khorablou, M. Zamani, P. Seyed Dorraji, and M. Alamgholiloo, *Voltammetric Sensor for Tartrazine Determination in Soft Drinks Using Poly (p-Aminobenzenesulfonic Acid)/Zinc Oxide Nanoparticles in Carbon Paste Electrode*, J. Food Drug Anal. **25**, 293 (2017).
- [136] R. Kobun and S. Siddiquee, *Rapid Detection of Allura Red (E129) Based on Chitosan/Nanoparticles/MWCNTs Modified Gold Electrode in Food Products*, Trans. Sci. Technol. **2**, 56 (2015).
- [137] E. Nagles, M. Ceroni, C. Villanueva Huerta, and M. Hurtado, *Simultaneous Electrochemical Determination of Paracetamol and Allura Red in Pharmaceutical Doses and Food Using a Mo(VI) Oxide-Carbon Paste Microcomposite*, Electroanalysis **33**, 2335 (2021).
- [138] J. Penagos-Llanos, O. García-Beltrán, E. Nagles, and J. J. Hurtado, *A New Electrochemical Method to Detect Sunset Yellow, Tartrazine and Thiomersal in a Pharmaceutical Dose Using a Carbon Paste Electrode Decorated with Molybdenum Oxide*, Electroanalysis **32**, 2174 (2020).
- [139] M. Sakthivel, M. Sivakumar, S. M. Chen, and K. Pandi, *Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) on Terbium Hexacyanoferrate for Sensitive Determination of Tartrazine*, Sensors Actuators, B Chem. **256**, 195 (2018).
- [140] L. Zhao, F. Zhao, and B. Zeng, *Preparation and Application of Sunset Yellow Imprinted Ionic Liquid Polymer - Ionic Liquid Functionalized Graphene Composite Film Coated Glassy Carbon Electrodes*, Electrochim. Acta **115**, 247 (2014).
- [141] M. Arvand, M. Zamani, and M. Sayyar Ardaki, *Rapid Electrochemical Synthesis of*

- Molecularly Imprinted Polymers on Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for Selective Recognition of Sunset Yellow in Food Samples*, *Sensors Actuators, B Chem.* **243**, 927 (2017).
- [142] S. Bonyadi and K. Ghanbari, *Development of Highly Sensitive and Selective Sensor Based on Molecular Imprinted Polydopamine-Coated Silica Nanoparticles for Electrochemical Determination of Sunset Yellow*, *Microchem. J.* **167**, 106322 (2021).
- [143] M. Chao and X. Ma, *Convenient Electrochemical Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Food Samples Using a Poly(L-Phenylalanine)-Modified Glassy Carbon Electrode*, *Food Anal. Methods* **8**, 130 (2015).
- [144] Y. Songyang, X. Yang, S. Xie, H. Hao, and J. Song, *Highly-Sensitive and Rapid Determination of Sunset Yellow Using Functionalized Montmorillonite-Modified Electrode*, *Food Chem.* **173**, 640 (2015).
- [145] N. P. Shetti, D. S. Nayak, and S. J. Malode, *Electrochemical Behavior of Azo Food Dye at Nanoclay Modified Carbon Electrode-a Nanomolar Determination*, *Vacuum* **155**, 524 (2018).
- [146] S. Iijima, *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [147] P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, and P. M. Ajayan, *Carbon Nanotube Electrode for Oxidation of Dopamine*, *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **41**, 121 (1996).
- [148] P. Sierra-Rosales, C. Toledo-Neira, P. Ortúzar-Salazar, and J. A. Squella, *MWCNT-Modified Electrode for Voltammetric Determination of Allura Red and Brilliant Blue FCF in Isotonic Sport Drinks*, *Electroanalysis* **31**, 883 (2019).
- [149] P. Sierra-Rosales, C. Toledo-Neira, and J. A. Squella, *Electrochemical Determination of Food Colorants in Soft Drinks Using MWCNT-Modified GCEs*, *Sensors Actuators, B Chem.* **240**, 1257 (2017).
- [150] Y. Li, Y. Li, L. Jia, Y. Li, Y. Wang, P. Zhang, and X. Liu, *A Simple Sensor Based on 1-Butylpyridinium Hexafluorophosphate@Glassy Carbon Microspheres Composites for the Quantitative Analysis of Azo Dyes*, *J. Iran. Chem. Soc.* (2021).
- [151] X. Chen, K. Wu, Y. Sun, and X. Song, *Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Sunset Yellow Based on the Enhancement Effect of Alumina Microfibers*, *Sensors*

- Actuators, *B Chem.* **185**, 582 (2013).
- [152] Y. Zhang, L. Hu, X. Liu, B. Liu, and K. Wu, *Highly-Sensitive and Rapid Detection of Ponceau 4R and Tartrazine in Drinks Using Alumina Microfibers-Based Electrochemical Sensor*, *Food Chem.* **166**, 352 (2015).
- [153] G. Li, J. Wu, H. Jin, Y. Xia, J. Liu, Q. He, and D. Chen, *Titania/Electro-Reduced Graphene Oxide Nanohybrid as an Efficient Electrochemical Sensor for the Determination of Allura Red*, *Nanomaterials* **10**, 1 (2020).
- [154] T. Gan, J. Sun, H. Zhu, J. Zhu, and D. Liu, *Synthesis and Characterization of Graphene and Ordered Mesoporous TiO<sub>2</sub> as Electrocatalyst for the Determination of Azo Colorants*, *J. Solid State Electrochem.* **17**, 2193 (2013).
- [155] P. S. Dorraji and F. Jalali, *Electrochemical Fabrication of a Novel ZnO/Cysteic Acid Nanocomposite Modified Electrode and Its Application to Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine*, *Food Chem.* **227**, 73 (2017).
- [156] S. M. Ghoreishi, M. Behpour, and M. Golestaneh, *Selective Voltammetric Determination of Tartrazine in the Presence of Red 10B by Nanogold-Modified Carbon Paste Electrode*, *J. Chinese Chem. Soc.* **60**, 120 (2013).
- [157] M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M. Farsi, and S. A. Shahidi, *An Electrochemical-Amplified-Platform Based on the Nanostructure Voltammetric Sensor for the Determination of Carmoisine in the Presence of Tartrazine in Dried Fruit and Soft Drink Samples*, *J. Food Meas. Charact.* **12**, 634 (2018).
- [158] H. M. Nezhad, S. A. Shahidi, and M. Bijad, *Fabrication of a Nanostructure Voltammetric Sensor for Carmoisine Analysis as a Food Dye Additive*, *Anal. Bioanal. Electrochem.* **10**, 220 (2018).
- [159] J. Penagos-Llanos, O. García-Beltrán, J. A. Calderón, J. J. Hurtado-Murillo, E. Nagles, and J. J. Hurtado, *Simultaneous Determination of Tartrazine, Sunset Yellow and Allura Red in Foods Using a New Cobalt-Decorated Carbon Paste Electrode*, *J. Electroanal. Chem.* **852**, 113517 (2019).
- [160] D. Sun, C. Xu, J. Long, and T. Ge, *Determination of Sunset Yellow Using a Carbon Paste Electrode Modified with a Nanostructured Resorcinol-Formaldehyde Resin*, *Microchim. Acta* **182**, 2601 (2015).

- [161] S. Jiang, J. Xu, P. Xu, L. Liu, Y. Chen, C. Qiao, S. Yang, Z. Sha, and J. Zhang, *A Novel Molecularly Imprinted Sensor for Direct Tartrazine Detection*, *Anal. Lett.* **47**, 323 (2014).
- [162] R. A. Medeiros, B. C. Lourencao, R. C. Rocha-Filho, and O. Fatibello-Filho, *Simultaneous Voltammetric Determination of Synthetic Colorants in Food Using a Cathodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrode*, *Talanta* **97**, 291 (2012).
- [163] R. A. Medeiros, B. C. Lourencao, R. C. Rocha-Filho, and O. Fatibello-Filho, *Flow Injection Simultaneous Determination of Synthetic Colorants in Food Using Multiple Pulse Amperometric Detection with a Boron-Doped Diamond Electrode*, *Talanta* **99**, 883 (2012).
- [164] P. B. Deroco, R. A. Medeiros, R. C. Rocha-Filho, and O. Fatibello-Filho, *Selective and Simultaneous Determination of Indigo Carmine and Allura Red in Candy Samples at the Nano-Concentration Range by Flow Injection Analysis with Multiple Pulse Amperometric Detection*, *Food Chem.* **247**, 66 (2018).
- [165] L. Micheletti, B. Coldibeli, C. A. R. Salamanca-Neto, L. C. Almeida, and E. R. Sartori, *Assessment of the Use of Boron-Doped Diamond Electrode for Highly Sensitive Voltammetric Determination of the Azo-Dye Carmoisine E- 122 in Food and Environmental Matrices* *Assessment of the Use of Boron-Doped Diamond Electrode for Highly Sensitive Voltammet*, *Talanta* **220**, (2020).
- [166] E. Nagles and O. García-Beltrán, *Determination of Allura Red in the Presence of Cetylpyridinium Bromide by Square-Wave Adsorptive Stripping Voltammetry on a Glassy Carbon Electrode*, *Anal. Sci.* **34**, 1171 (2018).
- [167] C. Raril and J. G. Manjunatha, *Development of Sodium Dodecyl Sulfate Based Electrochemical Sensor for Tartrazine Determination*, *Port. Electrochim. Acta* **39**, 59 (2021).
- [168] X. Ye, Y. Du, D. Lu, and C. Wang, *Fabrication of  $\beta$ -Cyclodextrin-Coated Poly (Diallyldimethylammonium Chloride)-Functionalized Graphene Composite Film Modified Glassy Carbon-Rotating Disk Electrode and Its Application for Simultaneous Electrochemical Determination Colorants of Sunset Yello*, *Anal. Chim. Acta* **779**, 22 (2013).



- [169] J. Li, X. Wang, H. Duan, Y. Wang, Y. Bu, and C. Luo, *Based on Magnetic Graphene Oxide Highly Sensitive and Selective Imprinted Sensor for Determination of Sunset Yellow*, *Talanta* **147**, 169 (2016).
- [170] X. Ma et al., *Ratiometric Electrochemical Sensor for Sensitive Detection of Sunset Yellow Based on Three-Dimensional Polyethyleneimine Functionalized Reduced Graphene Oxide Aerogels@Au Nanoparticles/SH- $\beta$ -Cyclodextrin*, *Nanotechnology* **30**, 475503 (2019).

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Матеріали та реактиви

Аналітичні стандарти Кармоазину (CAS: 3567-69-9), Жовтого «захід сонця» (CAS: 2783-94-0), Спеціального Червоного AG (CAS: 3567-69-9), Тартразину (CAS: 1934-21-0) та Понсо 4R (CAS: 2611-82-7), деіонізована вода для ВЕРХ, а також силіконова олія були отримані від Merck (Німеччина).

Для приготування вугільно-пастових електродів використовували колоїдний графіт марки С1 с розміром частинок  $\leq 15 \mu\text{m}$  (Україна).

Концентрована оцтова, ортофосфорна, а також борна кислота, та гексаціаноферат(II) калію й інші використані реактиви мали клас чистоти не нижче за ч.д.а.

Бідистильовану воду отримували шляхом подвійної дистиляції водопровідної води та використовували для приготування буферних розчинів та стандартних розчинів аналітів.

#### 2.2. Прилади та обладнання

Потенціостат «Екотест-ВА» використовували для запису циклічних та квадратно-хвильових вольтамперограм.

У якості допоміжного електроду використовували платиновий ЕПЛ-02, а у якості електроду порівняння - хлоридсрібний електрод ЭВЛ-1М4, заповнений 3 М розчином калію хлориду, у якості електрода порівняння.

Іономір «Аквилон И-500» з комбінованим скляним електродом використовували для вимірювання рН розчинів.

Лазерний дифрактометр «Malvern Mastersizer 3000» використовували для аналізу розміру частинок вугільного порошку, який необхідний для приготування вугільно-пастового електрода.

Рідинний хроматограф «Shimadzu Prominence», який складається з блоку насосу LC-20, блоку автоматичного відбору проб SIL-20, термостату аналітичної колонки СТО-20 та спектрофотометричного детектору SPD-20 використовували

для визначення харчових азобарвників в різних об'єктах методом ВЕРХ.

Для визначення харчових барвників методом ВЕРХ використовували аналітичну колонку Nucleodur C18ec з довжиною 250 мм, внутрішнім діаметром 4.6 мм та розміром частинок 5 мкм.

Аналітичні ваги «AXIS ANG220C» з максимальною похибкою 0.1 мг використовувались для зважування аналітичних стандартів барвників та компонентів вугільно-пастового електрода.

Технічні ваги «AXIS BTU-210» з максимальною похибкою 0.01 г використовували для зважування компонентів буферних розчинів та розчинів фонових електролітів.

Лабораторну центрифугу «Eppendorf 5810», водяну баню «Memmert WNE 7», та ультразвукову баню «Bandelin Sonorex Digitrc DT 100» використовували під час пробопідготовки.

Для отримання бідистильованої води використовували дистилятор «ДЭ-10С».

## 2.3. Приготування розчинів

### 2.3.1. Приготування стандартних розчинів барвників

На аналітичних вагах у мірну колбу зважують наважку харчового барвника так, щоб при доведенні до мітки бідистильованої водою отримували розчин з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Точне значення наважки барвника фіксували до 4-го знаку та використовували при розрахунку точної концентрації стандартного розчину барвника при проведенні процедури визначення у харчових продуктах (табл. 2.1).

*Таблиця 2.1*

#### Величини наважок аналітичних стандартів харчових барвників та концентрації одержаних розчинів

Барвник	Наважка, г	Об'єм мірної колби, мл	Молекулярна маса барвника, г/моль	Концентрація барвника, моль/л
ЖЗС	0.0452	10	452.37	0.0100
ТАР	0.0530	10	534.30	0.0099
П4R	0.0594	10	604.78	0.0098
КАН	0.0502	10	502.44	0.100
СЧАГ	0.0512	10	496.40	0.0103

### **2.3.2. Приготування буферного розчину Брітона-Робінсона**

На технічних вагах зважують 2.47 г борної кислоти (ч.д.а) та кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л. За допомогою лабораторної піпетки (1-го класу точності) до мірної колби додають 2.30 мл концентрованої оцтової кислоти (ч.д.а) та 2.10 мл концентрованої ортофосфорної кислоти (ч.д.а). Мірну колбу заповнюють на 2/3 бідистильованою водою та перемішують до повного розчинення компонентів. Бідистильованою водою доводять до мітки, закривають та ретельно перемішують. За допомогою іоніметра контролюють рН готового буферного розчину, яке повинно складати  $1.80 \pm 0.02$ . Одержаний вихідний буферний розчин використовують для приготування розчинів із заданим значенням рН. Для отримання буферного розчину з іншим значенням рН до вихідного буферного розчину додають 1 М розчин гідроксиду натрію, а значення рН контролюють за допомогою іоніметра [1].

### **2.3.3. Приготування 0.1 М розчину хлориду калію**

На технічних вагах зважують 3.70 г хлориду калію (ч.д.а) та переносять в мірну колбу на 500 мл. Колбу заповнюють на 2/3 бідистильованою водою та повністю розчиняють сіль. Доводять до бідистильованою мітки, закривають та ретельно перемішують.

### **2.3.4. Приготування стандартного розчину гексаціаноферат(II) калію з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ М**

На аналітичних вагах зважують 0.0422 г гексаціаноферат(II) калію та переносять у мірну колбу об'ємом 10 мл. Колбу заповнюють на 2/3 бідистильованою водою та повністю розчиняють сіль. Доводять до мітки бідистильованою водою та ретельно перемішують.

### **2.3.5. Приготування робочого розчину гексаціаноферат(II) калію з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М у 0.1 М розчині хлориду калію**

У мірну колбу на 25 мл за допомогою мірної піпетки (1-й клас точності)

вносять 2.50 мл розчину (2.3.4), доводять до мітки розчином хлориду калію (2.3.3) закривають мірну колбу та ретельно перемішують.

### **2.3.6. Приготування робочих розчинів харчових барвників**

Усі робочі розчини харчових барвників готували шляхом відповідного розведення стандартних розчинів (2.3.1) за допомогою мірних піпеток (1-го класу точності) в мірних колбах (1-го класу точності) відповідного об'єму та доводили до мітки буферним розчином (2.3.2) із заданим значенням рН.

## **2.4. Приготування вугільно-пастового електрода**

Для приготування немодифікованого вугільно-пастового електрода використовували загальну методику [2]. В керамічну ступку переносять наважку графітового порошку та за допомогою піпет-дозатора додають силіконової олії так, щоб дотримуватись співвідношення 2.3:1 (за масою). Для приготування модифікованого електрода до графітового порошку додають різні кількості  $\beta$ -ЦД так, щоб зберігати співвідношення сухої речовини до силіконової олії як 2.3:1. За допомогою агатової ступки з товкачиком ретельно гомогенізують суміш до отримання однорідної пасти. Отриманою пастою заповнюють трубку з політетрафторетилену із внутрішнім діаметром 3 мм. Мідний провід використовували для контакту вугільної пасти з виходом потенціостату. Перед кожним вимірюванням за допомогою мідного проводу видавлювали невелику кількість пасти, зрізали її, а поверхню електрода полірували калькою.

## **2.5. Методика експерименту**

Для проведення досліджень редокс-поведінки та оптимізації умов визначення харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД використовували циклічну вольтамперометрію [3], а для кількісного визначення квадратно-хвильову вольтамерометрію [4].

### 2.5.1. Встановлення розподілу та розміру частинок вугільного порошку

Вимірювання розміру частинок проводили відповідно до посібника з користування приладом. Для цього використовували методику вологої дисперсії. Невелику кількість вугільного порошку диспергували у 120 мл ізопропанолу та витримували в ультразвуковій бані для повного диспергування. Отриману дисперсію переносили до приладу та проводили не менше 5 послідовних вимірювань при постійній циркуляції дисперсії крізь комірку приладу.

### 2.5.2. Встановлення оптимального складу сенсору

ВПЕ/ $\beta$ -ЦД з різним вмістом  $\beta$ -ЦД занурювали у робочий розчин харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-4}$  М, рН 2) витримували 3 хв та проводили розгортку потенціалу за наступною схемою: 0 мВ-1100 мВ-0 мВ зі швидкістю 50 мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(\omega(\beta\text{-ЦД}))$  [5,6].

#### 2.5.2.1. Встановлення активної площі поверхні сенсору

Робочий електрод занурювали у 1 мМ розчин гексаціаноферату(II) калію (2.3.5) та проводили розгортку потенціалу за схемою: 0 мВ-1000мВ-0мВ зі швидкістю 50 мВ/с.

### 2.5.3. Дослідження редокс-поведінки азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД

#### 2.5.3.1. Дослідження впливу рН на редокс-потенціали

На поверхню ВПЕ/ $\beta$ -ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-4}$  М, рН 2) та витримували 3 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з різним значенням рН. Проводили розгортку потенціалу за наступною схемою: 0 мВ-1100 мВ-(-200 мВ)-1100 мВ зі швидкістю 50 мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $E(p) = f(\text{pH})$  [5–9].

#### 2.5.3.2. Дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу

ВПЕ/ $\beta$ -ЦД занурювали у робочий розчин харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-4}$  М,

pH 2) та проводили розгортку потенціалу за наступною схемою: 0 мВ-1100 мВ-0 мВ зі швидкістю від 25 до 300 мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(v)$  та  $\lg(I(p)) = f(\lg(v))$  [5–9].

## **2.5.4. Оптимізація умов визначення харчових барвників на ВПЕ/β-ЦД**

### **2.5.4.1. Оптимізація pH адсорбції барвників на ВПЕ/β-ЦД**

На поверхню ВПЕ/β-ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-4}$  М) з різним значенням pH та витримували 3 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з pH 2. Проводили розгортку потенціалу за наступною схемою 0 мВ-1100 мВ-(-200 мВ)-1100 мВ зі швидкістю 50 мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(\text{pH}_{\text{ads}})$  [10–15].

### **2.5.4.2. Оптимізація pH електролізу барвників ВПЕ/β-ЦД**

На поверхню ВПЕ/β-ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-4}$  М, pH 2) та витримували 3 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з різним значенням pH. Проводили розгортку потенціалу за наступною схемою 0 мВ-1100 мВ-(-200 мВ)-1100 мВ зі швидкістю 50 мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(\text{pH}_{\text{elec}})$  [10–15].

### **2.5.4.3. Оптимізація параметрів квадратно-хвильової вольтамперометрії**

#### **2.5.4.3.1. Встановлення оптимального значення амплітуди коливання ( $\Delta E$ ).**

На поверхню ВПЕ/β-ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-6}$  М, pH 2) та витримували 3 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з pH 7. Використовуючи квадратно-хвильову вольтамперометрію проводили розгортку потенціалу з наступними параметрами:  $E_{\text{початок}}=300$  мВ,  $E_{\text{кінець}}=1100$  мВ,  $\nu = 15$  Гц,  $v = 50$  мВ/с,  $\Delta E= 5-100$  мВ. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(\Delta E)$  [10–15].

#### 2.5.4.3.2. Встановлення оптимального значення частоти коливання ( $\nu$ ).

На поверхню ВПЕ/ $\beta$ -ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-6}$  М, рН 2) та витримували 3 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з рН 7. Використовуючи квадратно-хвильову вольтамперометрію проводили розгортку потенціалу з наступними параметрами:  $E_{\text{початок}}=300$  мВ,  $E_{\text{кінець}}=1100$  мВ,  $\Delta E=35$  мВ (ЖЗС, КАН, СЧАГ); 50 мВ (ТАР, П4R),  $\nu = 5-50$  Гц,  $v = 50$  мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(\nu)$  [10–15].

#### 2.5.4.3.3. Встановлення оптимального значення часу накопичення ( $t_{\text{адс}}$ )

На поверхню ВПЕ/ $\beta$ -ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-6}$  М, рН 2) та витримували від 0.5 хв до 10 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з рН 7. Використовуючи квадратно-хвильову вольтамперометрію проводили розгортку потенціалу з наступними параметрами:  $E_{\text{початок}}=300$  мВ,  $E_{\text{кінець}}=1100$  мВ,  $\Delta E=35$  мВ (ЖЗС, КАН, СЧАГ); 50 мВ (ТАР, П4R),  $\nu = 15$  Гц,  $v=50$  мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(t_{\text{адс}})$  [10–15].

#### 2.5.4.3.4. Встановлення оптимального значення швидкості розгортки потенціалу ( $v$ )

На поверхню ВПЕ/ $\beta$ -ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника ( $C=1 \cdot 10^{-6}$  М, рН 2) та витримували 5 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з рН 7. Використовуючи квадратно-хвильову вольтамперометрію, проводили розгортку потенціалу з наступними параметрами:  $E_{\text{початок}}=300$  мВ,  $E_{\text{кінець}}=1100$  мВ,  $\Delta E=35$  мВ (ЖЗС, КАН, СЧАГ); 50 мВ (ТАР, П4R),  $\nu = 15$  Гц,  $v=25-200$  мВ/с. За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(v)$  [10–15].



#### 2.5.4.4. Побудова калібрувальної кривої

На поверхню ВПЕ/ $\beta$ -ЦД за допомогою піпет-дозатора наносили 10 мкл робочого розчину харчового барвника з концентрацією від 10 до 0.16 мкМ (рН 2) та витримували 5 хв. Потім електрод промивали бідистильованою водою та занурювали в буферний розчин з рН 7. Використовуючи квадратно-хвильову вольтамперометрію проводили розгортку потенціалу з наступними параметрами:  $E_{\text{початок}}=300$  мВ,  $E_{\text{кінець}}=1100$  мВ,  $\Delta E=35$  мВ (ЖЗС, КАН, СЧАГ); 50 мВ (ТАР, П4R),  $\nu=15$  Гц,  $\nu=50$  мВ/с (ЖЗС, КАН, СЧАГ,ТАР); 25 мВ/с (П4R). За отриманими даними будували графік залежності  $I(p) = f(C_{\text{барвника}})$  [10–15].

#### 2.5.5. Визначення харчових азобарвників

##### 2.5.5.1. Визначення харчових барвників за допомогою ВПЕ/ $\beta$ -ЦД

У випадку газованих зразків перед проведенням визначення проводили дегазацію. Для цього у хімічний стакан на 50 мл наливали 25 мл зразку, поміщали в ультразвукову баню та дегазували під дією ультразвуку впродовж 15 хв. При наявності осаду у воді проводили центрифугування порції зразка у пластиковій пробірці на 15 мл при швидкості 10000 об/хв впродовж 3 хв. При визначенні азобарвників (окрім КАН) аліквоту зразка розводили буферним розчином з рН 7 (2.3.2) (при визначенні КАН з рН 3) у мірній колбі місткістю 10 мл. За допомогою піпет-дозатора на поверхню сенсора наносили 10 мкл одержаного розчину та проводили визначення відповідно до оптимальних умов. Визначення проводили за методом добавок з урахуванням фактору розведення. Поверхню сенсора обновляли після кожної серії вимірювань.

При аналізі барвників у желейних цукерках зразки спочатку подрібнювали та гомогенізували. Для цього зразки витримували при  $-20^{\circ}\text{C}$  не менше 5 год, а потім перебували у лабораторному млині. Наважку зразку розчиняли у 5 мл бідистильованої води при нагріванні ( $60^{\circ}\text{C}$ ). Повністю розчинений зразок переносили у мірну колбу на 10 мл фільтруючи крізь паперовий фільтр, та доводили до мітки бідистильованою водою. При визначенні азобарвників (окрім КАН) аліквоту зразку розводили буферним розчином з рН 7 (2.3.2) (при визначенні КАН з рН 3) у мірній колбі місткістю 10 мл. За допомогою піпет-дозатора на

поверхню сенсора наносили 10 мкл одержаного розчину та проводили визначення відповідно до оптимальних умов. Визначення проводили за методом добавок з урахуванням фактору розведення. Поверхню сенсора обновляли після кожної серії вимірювань [10–15].

#### **2.5.5.2. Визначення харчових барвників за допомогою ВЕРХ**

Для визначення харчових барвників в зразках харчових продуктів використовували наступні параметри ВЕРХ: рухома фаза А = 20 мМ ацетату амонію (рН 5); рухома фаза В: метанол; програма градієнту: А (0 хв):90 %-А (25 хв):30 % - А (26 хв):90%-А (35 хв):90%; температура термостату колонки: 30 °С; об'єм інжекції: 20 мкл; програма зміни довжини хвилі детектора: 427 нм (0 хв)-508 нм (10 хв)-482 нм (13 хв)-508 (16 хв) -516 нм (19 хв).

У випадку газованих зразків перед проведенням визначення проводили дегазацію. Для цього у хімічний стакан на 50 мл наливали 25 мл зразку, поміщали в ультразвукову баню та дегазували під дією ультразвуку впродовж 15 хв. При наявності осаду у воді проводили центрифугування порції зразка у пластиковій пробірці на 15 мл при швидкості 10000 об/хв впродовж 3 хв. При визначенні азобарвників аліквоту зразка розводили деіонізованою водою у мірній колбі місткістю 10 мл. Отриманий розчин фільтрували через гідрофільний PTFE фільтр, переносили у хроматографічну віалу та інжектували у прилад. Визначення проводили за допомогою зовнішньої калібровки з урахуванням фактору розведення.

При аналізі барвників у желейних цукерках зразки спочатку подрібнювали та гомогенізували. Для цього зразки витримували при -20°C не менше 5 год, а потім перебували у лабораторному млині. Наважку зразку розчиняли у 5 мл деіонізованої води при нагріванні у водяній бані (60°C). Повністю розчинений зразок переносили у мірну колбу на 10 мл фільтруючи крізь паперовий фільтр, та доводили до мітки бідистильованою водою. При визначенні азобарвників аліквоту зразка розводили деіонізованою водою у мірній колбі місткістю 10 мл. Отриманий розчин фільтрували через гідрофільний PTFE фільтр, переносили у хроматографічну віалу та інжектували у прилад. Визначення проводили за допомогою зовнішньої калібровки з урахуванням фактору розведення.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Подано перелік реактивів, стандартних речовин та обладнання і його характеристик, які використано при проведенні досліджень в межах даної дисертаційної роботи.
2. Наведено методики виконання редокс-досліджень харчових барвників на вугільно-пастовому електроді, модифікованому  $\beta$ -ЦД: встановлення впливу кислотності середовища та швидкості розгортки на потенціали окислення/відновлення харчових барвників та профіль циклічної вольтамперограми.
3. Описано методики оптимізації умов визначення харчових барвників на вугільно-пастовому електроді, модифікованому  $\beta$ -ЦД: оптимізація кислотності сорбційного розчину та електролізованого розчину, встановлення параметрів квадратно-хвильової вольтамперометрії, побудові градувальних графіків та визначення барвників у харчових продуктах.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Ю. Лурье, *Справочник По Аналитической Химии* (Химия, Москва, 1971).
- [2] K. Vytras, I. Švancara, K. Kalcher, and A. Walcarius, *Electroanalyses With Carbon Paste Electrodes* (2012).
- [3] D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms* (New York, 1994).
- [4] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, and M. Lovric, *Square Wave Voltammetry Theory an Application Monographs in Electrochemistry* (2007).
- [5] K. Pliuta and D. Snigur, *Determination of Allura Red AC with a  $\beta$ -Cyclodextrin-Modified Carbon Paste Electrode*, *ChemistrySelect* **7**, 1 (2022).
- [6] K. Pliuta and D. Snigur, *Carbon-Paste Electrode Modified by  $\beta$ -Cyclodextrin as Sensor for Voltammetric Determination of Tartrazine and Carmoisine from One Drop*, *Anal. Sci.* **38**, 1377 (2022).
- [7] A. N. Chebotarev, K. V. Pliuta, and D. V. Snigur, *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*, *ChemistrySelect* **5**, 3688 (2020).
- [8] K. Pliuta, A. Chebotarev, A. Pliuta, and D. Snigur, *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*, *Electroanalysis* **33**, 987 (2021).
- [9] К. Плюта та Д. Снігур, *До Питання Про Механізм Окиснення Азобарвників На Модифікованих Вугільно-Пастових Електродах*, *Вісник ОНУ.Хімія* **7**, 50 (2022).
- [10] К. Плюта та Д. Снігур, *Деякі Особливості Окиснення Харчових Азобарвників На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді, у VIII Наукова-Практичний Семінар Студентів, Аспірантів і Молодих Учених «Прикладні Аспекти Електрохімічного Аналізу»* (Львів, 2022), С. 12.
- [11] К. Плюта, Д. Снігур, та О. Чеботарьов, *Вольтамперометричне Визначення Барвника E129 На Модифікованому Катіонними ПАР Вугільно-Пастовому Електроді, у XVIII Наукова Конференція «Львівські Хімічні Читання – 2021»* (Львів, 2021), С. А5.

- [12] К. Плюта та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод, Модифікований  $\beta$ -Циклодекстрином Для Визначення Азобарвників у Продуктах Харчування*, у *Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні Тенденції – 2022* (Київ, 2022), С.10.
- [13] К. Плюта та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод Мофікований  $\beta$ -Циклодекстрином Як Сенсор Для Вольтамперометричного Визначення Тартразину*, у *XXIII Міжнародна Конференція Студентів, Аспірантів Та Молодих Вчених «Сучасні Проблеми Хімії»* (Київ, 2022), С. 22.
- [14] К. Плюта та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Спеціального Червоного АС з Однієї Краплі На Вугільно-Пастовуому Електроді, Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином*, у *VI Всеукраїнська Наукова Конференція «Актуальні Задачі Хімії: Дослідження Та Перспективи» Збірник Матеріалів Конференції* (Житомир, 2022), С. 10.
- [15] К. Плюта та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Кармоазину з Однієї Краплі На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді*, у *I Міжнародна Наукова Конференція «Теоретичні Та Експериментальні Спекти Сучасної Хімії Та Матеріалів»* (Дніпро, 2022), С. 124.

## РОЗДІЛ 3

### РЕДОКС-ПОВЕДІНКА ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ НА МОДИФІКОВАНОМУ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ

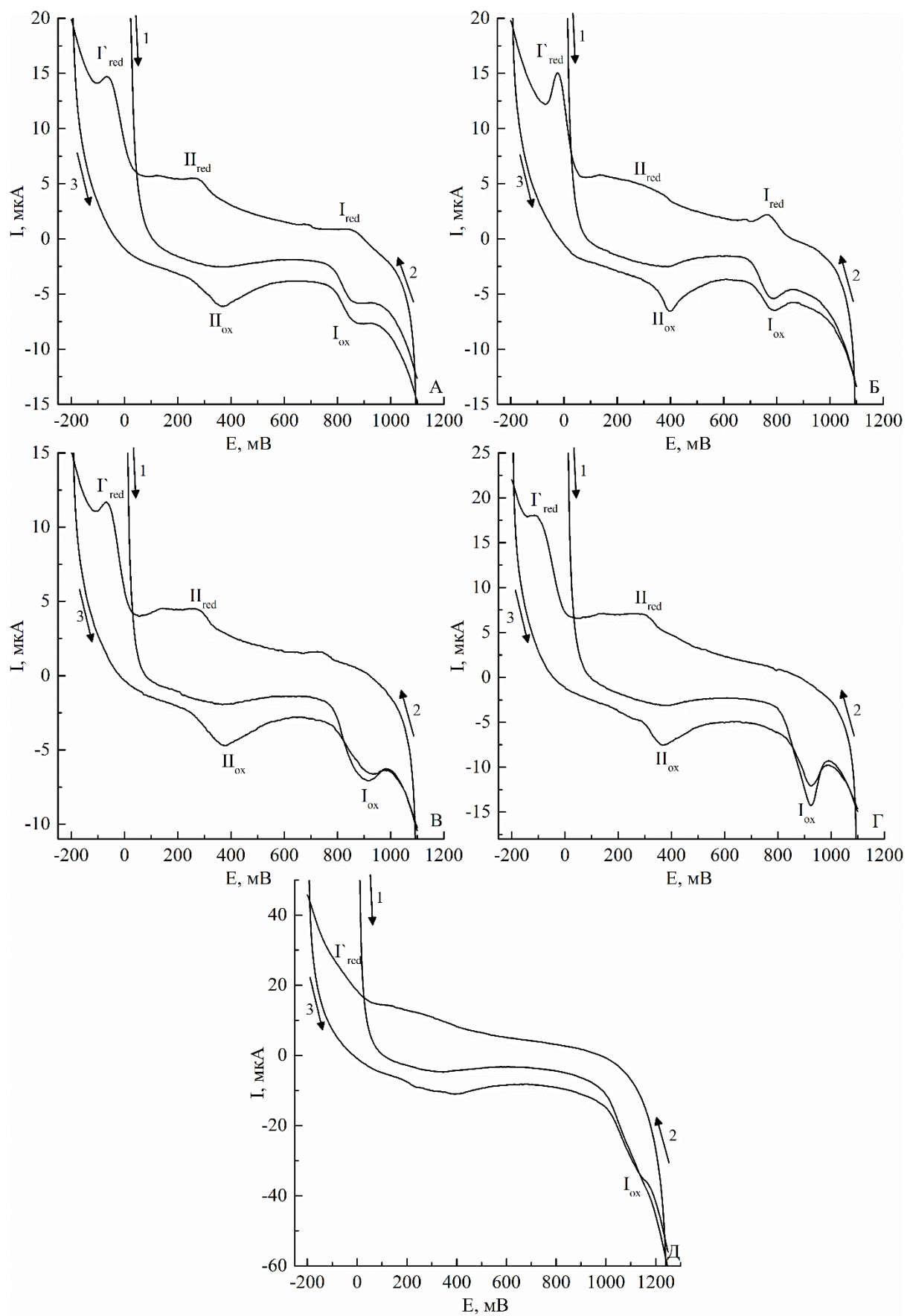
#### 3.1. Циклічні вольтамперограми харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД

Як відомо, циклічна вольтамперометрія являє собою потужний метод дослідження протікання редокс-процесів на межі поділу електроліт-поверхня електроду [1]. Тому для дослідження особливостей окиснення/відновлення обраних харчових барвників на поверхні розробленого сенсору було записано ряд циклічних вольтамперограм (рис. 3.1).

При першому скануванні на вольтамперограмах всіх барвників можна відмітити основний пік їх окиснення ( $I_{ox}$ ). При зміні напрямку розгортки потенціалу можна зауважити, що лише для ЖЗС та П4R спостерігається відповідний пік відновлення ( $I_{red}$ ). При цьому сила струму окиснення для цих барвників набагато більша за силу відповідного струму відновлення ( $I(I_{ox}) \gg I(I_{red})$ ), що свідчить про квазізворотність системи [1,2]. З іншого боку, для таких барвників як ТАР, СЧАГ та КАН на циклічних вольтампрограмах спостерігається лише один пік окиснення ( $I_{ox}$ ), що свідчить про повну незворотність процесу їх окиснення на поверхні електроду [1,2].

Необхідно зауважити, що подібну електрохімічну поведінку барвників ЖЗС, СЧАГ, ТАР та КАН спостерігали при використанні ВПЕ, модифікованого силікагелем із імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом [3–5].

Також на циклічних вольтамперограмах для кожного барвника можна виділити і типовий необоротний пік відновлення ( $I_{red}$ ) (рис. 3.1), який відноситься до відновлення азогрупи, яке може протікати в одну (кисле середовище) чи дві (нейтральне та лужне середовище) стадії, а кінцевим продуктом є відповідні ароматичні аміни [6].



**Рис. 3.1.** Циклічні вольтамперограми розчинів ЖЗС (А), П4R (Б), СЧАГ (В), КАН (Г) і ТАР (Д) на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД (pH = 2;  $v=50$  мВ·с<sup>-1</sup>).

При наступному циклі розгортки потенціалу для таких барвників, як П4R, СЧАГ, КАН та ЖЗС, можна відмітити утворення нових редокс-пар ( $\Pi_{ox}-\Pi_{red}$ ). Поява нової редокс-пари може бути обумовлена утворенням нових електроактивних компонентів внаслідок проведення першого сканування [1]. Значення потенціалів піків утворених нових пар  $\Pi_{ox}-\Pi_{red}$  досить близькі для різних барвників (табл. 3.1), що може вказувати на подібність структури утворених фрагментів, а також свідчить про участь однакових електроактивних груп у редокс-перетвореннях. Натомість у випадку ТАР, який за своєю будовою відрізняється від інших досліджуваних азобарвників, утворення нових редокс-пар у подальших циклах розгортки не спостерігається.

Отже, виходячи з циклічних вольтамперограм, можна узагальнити отримані значення потенціалів піків у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

**Потенціали окиснення/відновлення азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД  
(pH=2; v=50 мВ/с)**

<b>Барвник</b> <b>Пік</b>	<b>ЖЗС</b>	<b>ТАР</b>	<b>КАН</b>	<b>П4R</b>	<b>СЧАГ</b>
$I_{ox}$ , мВ	870	1114	925	784	911
$I_{red}$ , мВ	850	Пік відсутній	Пік відсутній	769	Пік відсутній
$\Pi_{ox}$ , мВ	368	Пік відсутній	365	397	373
$\Pi_{red}$ , мВ	272	Пік відсутній	299	368	280
$\Gamma_{red}$ , мВ	-66	-62	-106	-21	-65

Аналіз відомих робіт [7–28] дозволяє дійти висновку, що подібна електрохімічна поведінка барвників спостерігається і на електродах інших типів з використанням інших модифікаторів. Наприклад, у роботах присвячених визначенню ЖЗС та П4R, відмічають обернений пік окиснення на циклічних вольтамперограмах у випадку використання ВПЕ та скловуглецевих електродів, які були модифіковані вуглецевими наноматеріалами [7,8,19,22–24], наночастинками металів [9,10,25–28] або іонними рідинами [11–13]. У випадку ТАР та КАН відмічається тільки один незворотній пік окиснення як на ВПЕ, так і на скловуглецевих електродах [7,14–18,20–22,25]. Натомість у випадку СЧАГ в низці робіт стверджується про повністю необоротний характер окиснення [29–32], тоді



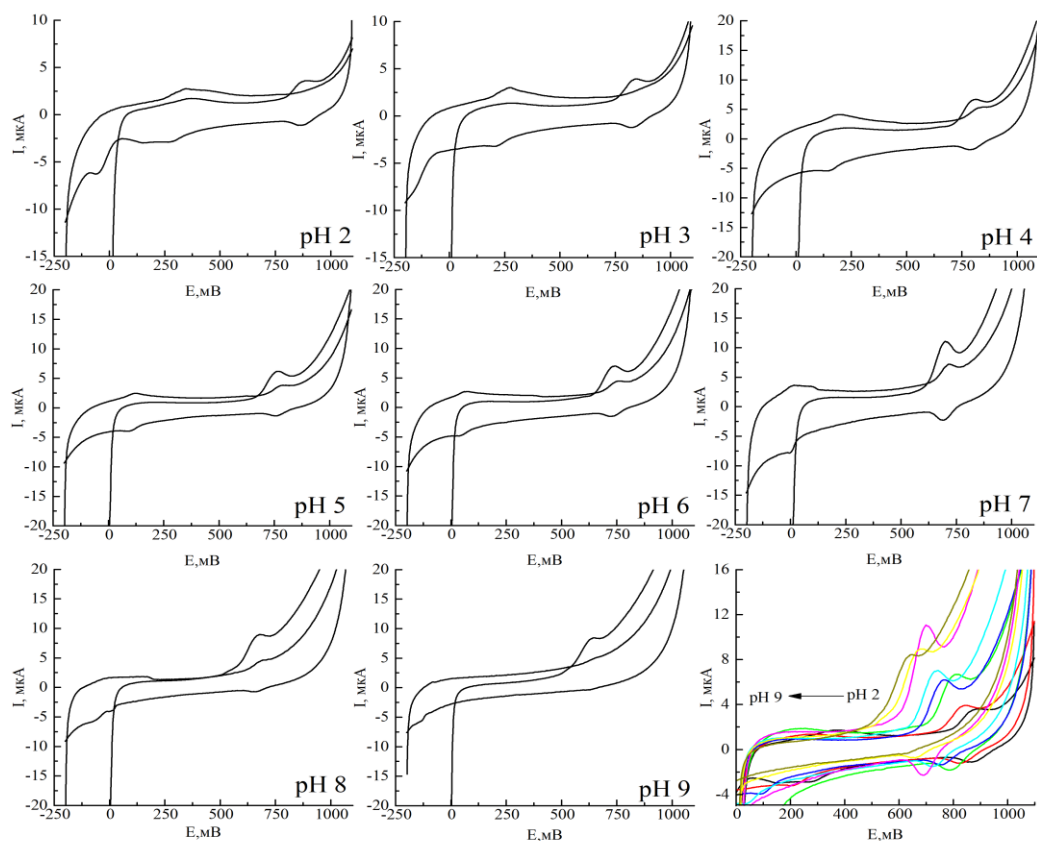
як в роботах інших авторів відмічене зворотне чи квазізворотне окиснення цього барвника [23,33–36]. На нашу думку, наявну суперечливість даних можна пояснити електрокаталітичною активністю поверхні сенсора та умовами проведення електролізу.

Виходячи з попередньо отриманих даних, можна зробити припущення, що обрані харчові азобарвники на розробленому сенсорі окислюються переважно з деструкцією молекули. Це можна підтвердити, по-перше, відсутністю відповідного до піку окиснення ( $I_{ox}$ ) піку відновлення (випадок ТАР, КАН та СЧАГ), чи значною відмінністю струмів окиснення ( $I_{ox}$ ) і відновлення ( $I_{red}$ ) та залежністю їх відношення від швидкості розгортки потенціалу (випадок П4R та ЖЗС). По-друге – це поява на циклічних вольтамперограмах при подальших циклах розгортки додаткових піків, які відповідають новій редокс-парі (випадок КАН, П4R, СЧАГ та ЖЗС), яка може утворюватися внаслідок деструкції молекули барвників.

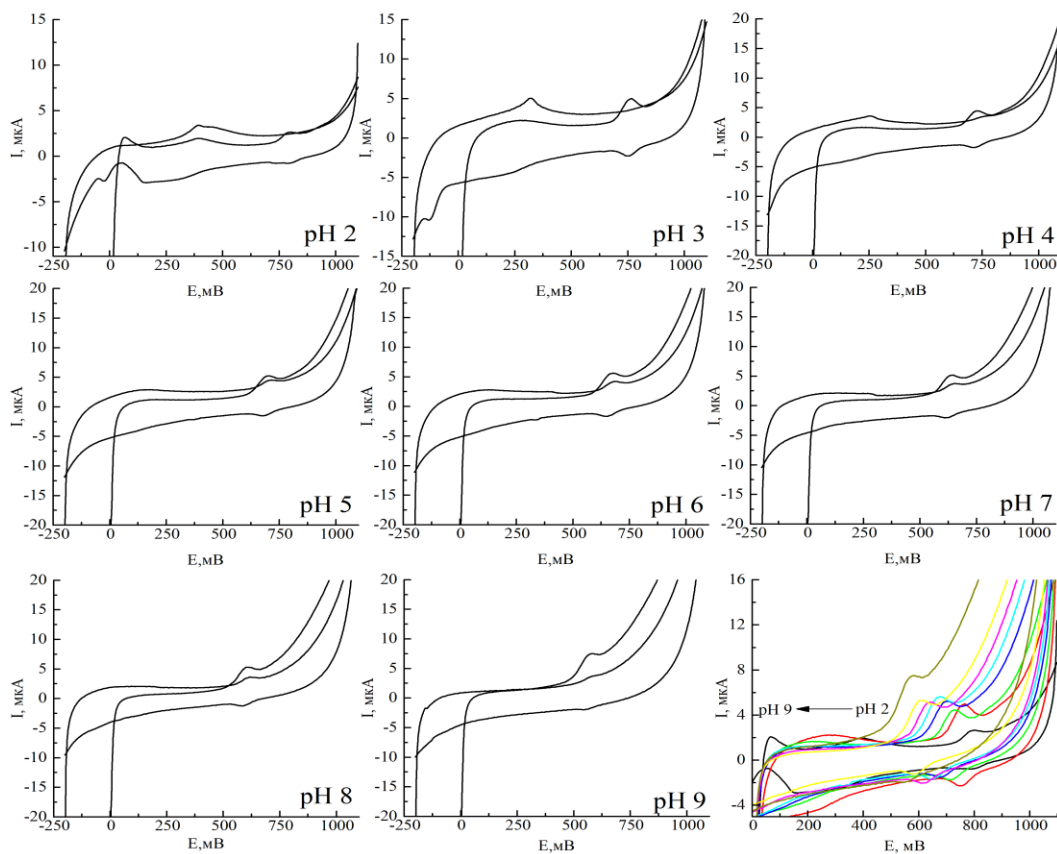
### **3.2. Вплив рН фонового електроліту**

Як відомо, кислотність середовища може сильно впливати на електрохімічну поведінку речовин [2]. Для отримання додаткової інформації, стосовно механізму окиснення харчових азобарвників, записано ряд циклічних вольтампрограм на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД при різних значеннях рН фонового електроліту (рис. 3.2-3.5).

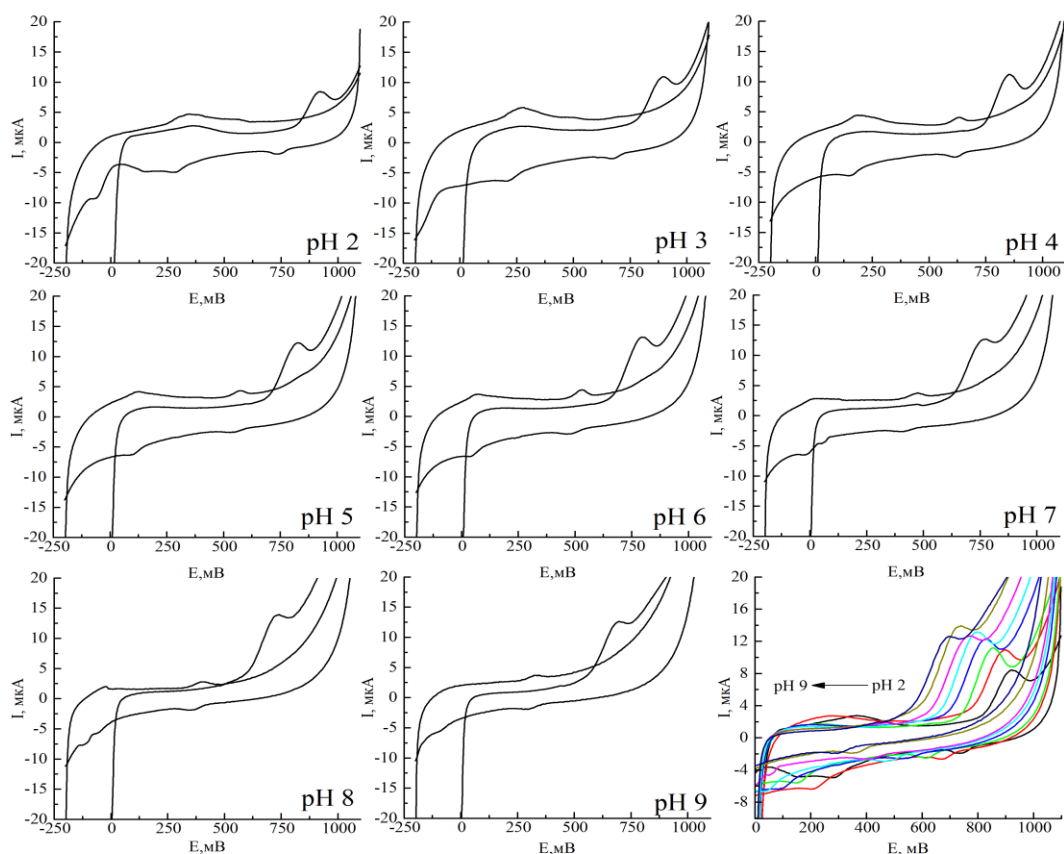
При збільшені значення рН розчину фонового електроліту усі вольтамперометричні піки харчових барвників зміщуються у катодну область, що вказує на участь протонів у електрохімічних процесах [2].



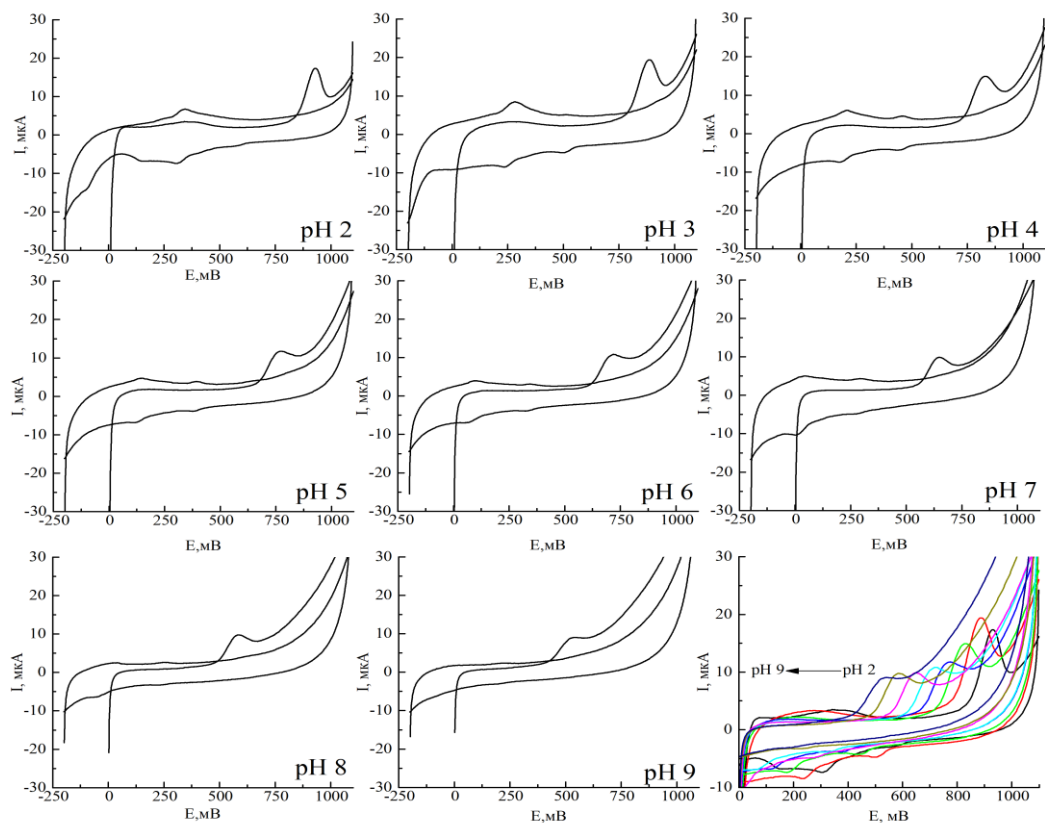
**Рис. 3.2.** Циклічні вольтамперограми ЖЗС на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у фоновому електроліті з різним значенням рН (час накопичення - 3хв,  $v=50 \text{ мВс}^{-1}$ ).



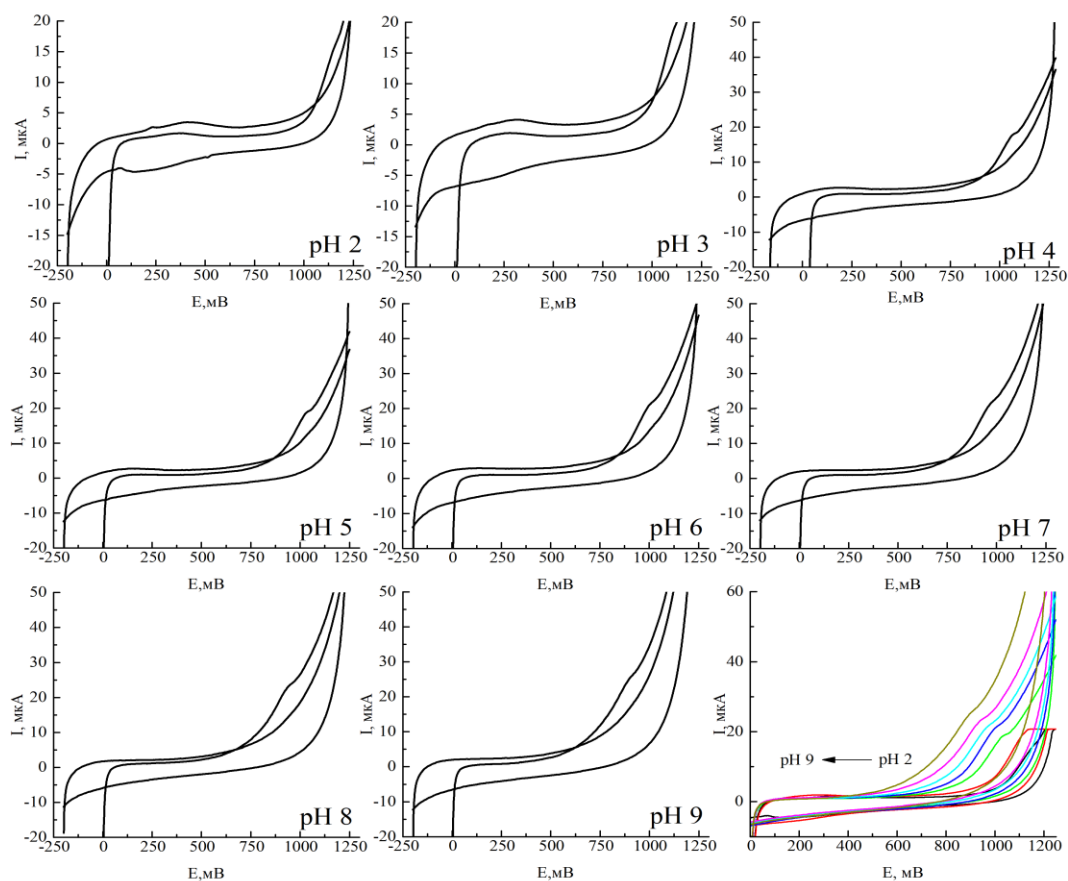
**Рис. 3.3.** Циклічні вольтамперограми П4R на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у фоновому електроліті з різним значенням рН (час накопичення - 3хв,  $v=50 \text{ мВс}^{-1}$ ).



**Рис. 3.4.** Циклічні вольтамперограми СЧАГ на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у фоновому електроліті з різним значенням рН (час накопичення - 3хв,  $\nu=50$  мВс $^{-1}$ ).



**Рис. 3.5.** Циклічні вольтамперограми КАН на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у фоновому електроліті з різним значенням рН (час накопичення - 3хв,  $\nu=50$  мВс $^{-1}$ ).



**Рис. 3.6.** Циклічні вольтамперограми ТАРна ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у фоновому електроліті з різним значенням рН (час накопичення - 3хв,  $v=50 \text{ мВс}^{-1}$ ).

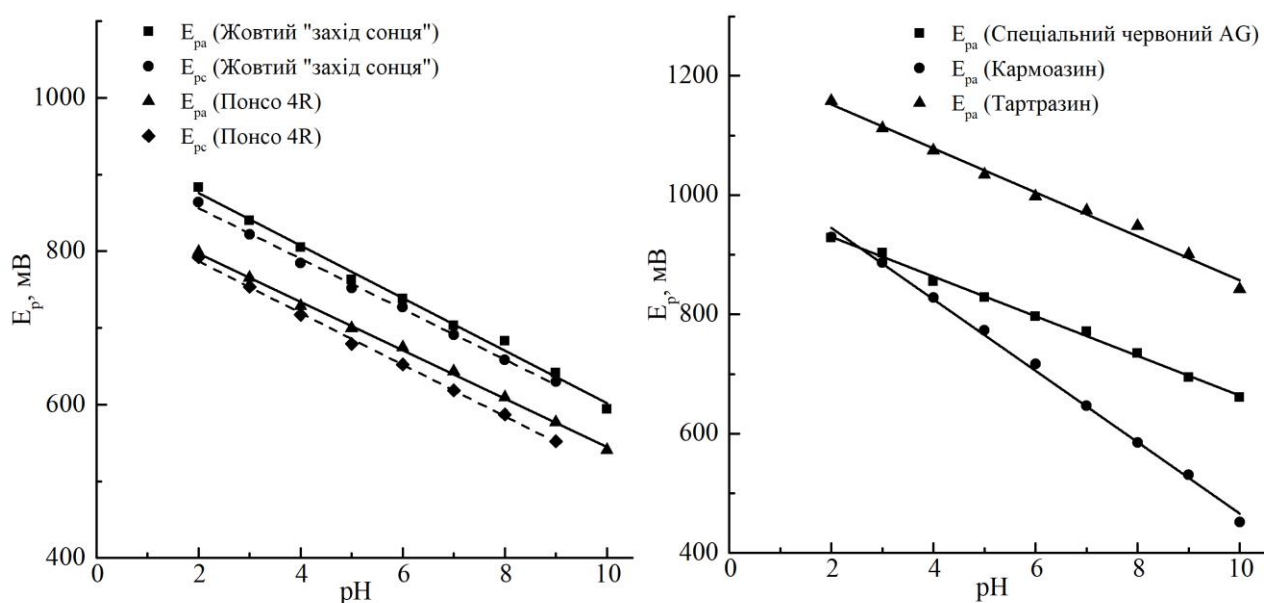
Слід зауважити, що для таких барвників, як СЧАГ та КАН при досягненні рН 4 та більше, на циклічних вольтамперограмах з'являються нові піки, що відповідають редокс-парі, яка відсутня у кислому середовищі (рН 2-3). Така поведінка може свідчити про наявність інших інтермедіатів окиснення барвників, які у нейтральному та лужному середовищі мають більший час життя, що робить можливим їх детектування під час запису циклічної вольтамперограми. Появи піків нової редокс-пари на циклічних вольтамперограмах СЧАГ, після його попереднього окиснення, відзначено також в низці робіт [9,23,29,33]. Натомість для таких барвників як ЖЗС, П4R та ТАР профіль циклічних вольтамперограм не змінюється, а тільки поступово зміщується у катодну ділянку.

Для встановлення співвідношення протонів ( $m$ ) до електронів ( $n$ ), які приймають участь у редокс-перетворенні, побудовані криві залежності потенціалу піка ( $E_p$ ) від рН фоновому електроліту (рис. 3.6). Використовуючи тангенс кутів

нахилу отриманих кривих (табл. 3.2), а також рівняння 3.2, було розраховані співвідношення  $m$  до  $n$  для кожного барвника (табл. 3.2).

$$E_p = \frac{2.3 \cdot R \cdot T \cdot m}{n \cdot F} pH + const \quad (3.2)$$

Із отриманих даних можна зробити висновок, що для таких барвників як ЖЗС, ТАР, П4R та СЧАГ при окисненні ( $I_{ox}$ ) співвідношення протонів до електронів становить 1:2, а для КАН - 1:1.



**Рис. 3.7.** Графік залежності потенціалу піку окиснення/відновлення харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД від рН фонового електроліту.

До аналогічних результатів прийшли автори, які досліджували редокс-поведінку харчових барвників на електродах, модифікованих різними модифікаторами: багат шаровими вуглецевими нанотрубками [14,17], іншими вуглецевими наноматеріалами [8,11,37], іонними рідинами [12], наночастинками металів та їх оксидів [28,31,34,38,39], природними сорбентами [40] та полімерними матеріалами [16]. В свою чергу, існує низка робіт, в яких стверджується, що процес окиснення усіх досліджуваних харчових азобарвників проходить при участі еквівалентної кількості протонів та електронів. Зокрема, такі висновки були отримані при дослідженні окиснення ЖЗС на електродах, модифікованих мікрочастинками алюмінію [26], вуглецевими

наноматеріалами [19,22,41], природними сорбентами [42], наночастинками металів [25,43,44]. У випадку ТАР такі результати були отримані при дослідженні редокс-поведінки на сенсорах, модифікованих вуглецевими наноматеріалами [19,22], мікро- та наночастинками металів [10,43] та полімерними матеріалами [43,45]. У випадку СЧАГ – при дослідженні на електродах, модифікованих наночастинками металів та вуглецевими наноматеріалами [32,36].

Аналогічні залежності побудовані для піків окиснення/відновлення нової редокс-пари ( $\Pi_{ox}-\Pi_{red}$ ), яка утворюється під час окиснення харчових барвників (табл. 3.2). До того ж, з метою детальнішого порівняння наведено дані дослідження розглянутих азобарвників на ВПЕ, модифікованому силікагелем з імпрегнованим цетилпіридиній хлоридом (ВПЕ/SiO<sub>2</sub>-ЦП-СІ), оскільки механізм покращення чутливості та селективності їх визначення на обох сенсорах є подібним.

Таблиця 3.2

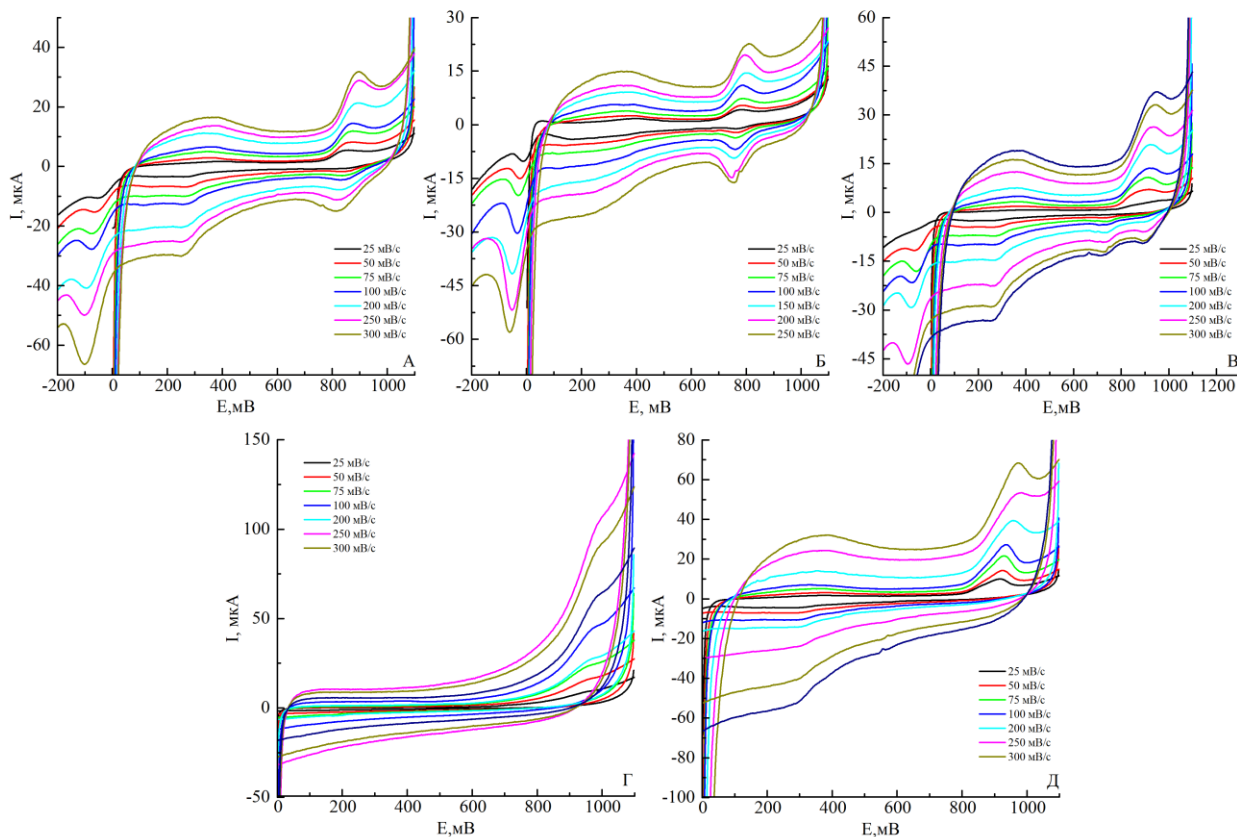
**Значення величини кута нахилу залежності  $E_p-f(pH)$  та співвідношення протонів до електронів для азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД та ВПЕ/SiO<sub>2</sub>-ЦП-СІ**

Барвник( $I_{ox}/I_{red}$ )	tga, мВ/pH		$H^+/e^-$ (m:n)	
	ВПЕ/ $\beta$ -ЦД	ВПЕ/SiO <sub>2</sub> -ЦП- СІ	ВПЕ/ $\beta$ -ЦД	ВПЕ/SiO <sub>2</sub> - ЦП- СІ
ЖЗС ( $I_{ox}$ )	-34.3	-44.7	0.58 (1:2)	0.76 (1:2)
ЖЗС ( $I_{red}$ )	-32.9	-35.3	0.56 (1:2)	0.60 (1:2)
П4R( $I_{ox}$ )	-31.5	Немає даних	0.53 (1:2)	Немає даних
П4R( $I_{red}$ )	-33.7	Немає даних	0.57 (1:2)	Немає даних
ТАР ( $I_{ox}$ )	-37.3	-33.8	0.63 (1:2)	0.57 (1:2)
СЧАГ( $I_{ox}$ )	-33.3	-27.2	0.56 (1:2)	0.46 1:2)
КАН ( $I_{ox}$ )	-59.9	-55.3	1.01 (1:1)	0.94 (1:1)
ЖЗС ( $\Pi_{ox}$ )	-67.3	Немає даних	1.1 (1:1)	Немає даних
ЖЗС ( $\Pi_{red}$ )	-57.1	Немає даних	0.97 (1:1)	Немає даних
СЧАГ ( $\Pi_{ox}$ )	-66.1	Немає даних	1.1 (1:1)	Немає даних
СЧАГ ( $\Pi_{red}$ )	-59.7	Немає даних	1.1 (1:1)	Немає даних
КАН ( $\Pi_{ox}$ )	-60.0	Немає даних	1.0 (1:1)	Немає даних
КАН ( $\Pi_{red}$ )	-59.1	Немає даних	1.0 (1:1)	Немає даних
П4R ( $\Pi_{ox}$ )	-72.7	Немає даних	1.23 (1:1)	Немає даних
П4R ( $\Pi_{ox}$ )	-63.3	Немає даних	1.07 (1:1)	Немає даних

Дані, які представлено в табл. 3.2 свідчать, що у досліджуваних редокс-реакціях приймає участь еквівалентна кількість протонів та електронів.

### 3.3. Дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу

Аналіз циклічних вольтамперограм, отриманих при різній швидкості розгортки потенціалу, дає цінну інформацію та дозволяє встановити природу струму, кількість електронів, коефіцієнт перенесення заряду та гетерогенну константу швидкості переносу електрона у редокс-процесах [20].



**Рис. 3.8.** Циклічні вольтамперограми 100 мкМ розчину (А) ЖЗС, (Б) П4R, (В) СЧАG, (Г) ТАР, (Д) КАН у фоновому електроліті з рН 2 на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД при різній швидкості розгортки потенціалу.

На рис. 3.8 представлені відповідні циклічні вольтамперограми харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД. При збільшенні швидкості розгортки потенціал піків окиснення та відновлення зміщуються у анодну та катодну ділянки відповідно, а різниця між відповідними піками редокс-пар зростає. Така поведінка свідчить, що редокс-процеси азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД лімітуються кінетикою передачі електрона [1].

У випадку редокс-процесів, які контролюються дифузією речовини до поверхні електрода, залежність між силою струму та квадратним коренем

швидкості розгортки потенціалу повинна мати лінійний характер та описуватись рівняннями Ренделса-Шевчика (оборотній дифузійний процес) або Делахея (необоротній дифузійний процес) [46–48]. Натомість, якщо струм має адсорбційну природу, залежність між струмом окиснення/відновлення та швидкістю розгортки потенціалу повинна мати лінійний характер [48–50]. Ці функціональні залежності можна виразити узагальненим рівнянням (3.3):

$$I_p = A \cdot v^n, \quad (3.3)$$

де  $I_p$  – сила струму піку,  $A$  – коефіцієнт, який пов’язує площу поверхні електрода, концентрацію та коефіцієнт дифузії електроактивної речовини й кількість електронів, що приймають участь у редокс-перетворенні,  $v$  – швидкість розгортки потенціалу,  $n$  – величина, яка виражає функціональну залежність між силою струму вольтамперметричного піку та швидкістю розгортки потенціалу.

Після логарифмування рівняння 3.3 та відповідних математичних перетворень можна отримати рівняння (3.4) :

$$\ln(I_p) = n \cdot \ln(v) + \ln(A) \quad (3.4)$$

Таким чином, залежність  $\ln(I_p)$  від  $\ln(v)$  представляє собою пряму лінію, а тангенс кута її нахилу дорівнює  $n$ . Якщо  $n$  дорівнює 0.5, то редокс-процес можна вважати дифузійно-контрольованим, якщо  $n$  дорівнює 1 – то такий процес контролюється адсорбцією електроактивної речовини поверхнею електрода.

Використовуючи рівняння 3.4 були побудовані відповідні криві для усіх досліджуваних азобарвників, а відповідні регресійні рівняння представлені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

**Рівняння залежності  $\ln(I_p) = f(\ln(v))$  для азобарвників при їх окисненні на**

**ВПЕ/  $\beta$ -ЦД та ВПЕ/SiO<sub>2</sub>-ЦП-СІ (рН=2, n=7, v=25-200 мВ/с)**

Барвник	ВПЕ/ $\beta$ -ЦД	ВПЕ/SiO <sub>2</sub> -ЦП-СІ
ЖЗС	$\ln(i)=0.83\ln(v)-1.5$ ( $R^2=0.994$ )	$\ln(i)=0.88\ln(v)-2.4$ ( $R^2=0.994$ )
П4R	$\ln(i)=0.80\ln(v)-1.8$ ( $R^2=0.981$ )	Немає даних
ТАР	$\ln(i)=0.79\ln(v)+0.15$ ( $R^2=0.987$ )	$\ln(i)=1.01\ln(v)-1.22$ ( $R^2=0.994$ )
СЧАС	$\ln(i)=0.86\ln(v)-1.6$ ( $R^2=0.996$ )	$\ln(i)=1.02\ln(v)-2.62$ ( $R^2=0.989$ )
КАН	$\ln(i)=0.81\ln(v)-0.16$ ( $R^2=0.987$ )	$\ln(i)=0.91\ln(v)-2.44$ ( $R^2=0.994$ )



Отримані кути нахилу близькі до 1, що свідчить про переважно адсорбційну природу струму окиснення усіх азобарвників на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД (аналогічний висновок справедливий і для ВПЕ/ $\text{SiO}_2$ -ЦП-СІ).

Виходячи з природи струму, теорія Лавірона [49,50] була використана для встановлення коефіцієнту перенесення заряду ( $\alpha$ ) та кількості електронів ( $n$ ), які приймають участь у редокс-процесах. Відповідно до цієї теорії, для процесів, які контролюються адсорбцією речовини на поверхні електрода залежність потенціалу окиснення/відновлення від швидкості розгортки можна описати рівнянням (3.5):

$$\begin{aligned} E_{pc} &= -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg(v) + const \\ E_{pa} &= \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \lg(v) + const \end{aligned} \quad (3.5)$$

де  $E_{pc}$ , та  $E_{pa}$  – потенціал піку відновлення та окиснення відповідно,  $v$  - швидкість розгортки потенціалу,  $n$  – кількість електронів, що приймають участь у електрохімічному перетворенні,  $\alpha$  – коефіцієнт переносу заряду,  $R$ ,  $T$ ,  $F$  – мають загально прийнятні значення.

Криві залежностей  $E_p - f(\lg(v))$ , а також відповідні регресійні рівняння представлені на рис. 3.9.

Використовуючи отримані значення тангенсів кутів нахилу кривих за рівнянням (3.5) розраховано кількість електронів, що приймають участь у редокс-перетвореннях та значення коефіцієнтів переносу заряду для барвників ЖЗС та П4R на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД (табл. 3.4).

Для барвників (ТАР, СЧАГ, та КАН), які на поверхні електрода окислюються повністю необоротно при розрахунку кількості електронів за рівнянням (3.4) було використано значення коефіцієнту переносу заряду 0.5 (табл. 3.4), оскільки раніше було показано, що для повністю незворотних процесів  $\alpha$  наближається до цього значення [2,48].

Таблиця 3.4

**Кількість електронів, котрі беруть участь при окисненні азобарвників на  
ВПЕ/ $\beta$ -ЦД та ВПЕ/ $\text{SiO}_2$ -ЦП-СІ ( $n=5$ ,  $v=100-300$  мВ/с)**

Барвник	Кількість електронів	
	ВПЕ/ $\beta$ -ЦД	ВПЕ/ $\text{SiO}_2$ -ЦП-СІ
ЖЗС	2.16 ( $\alpha=0.62$ )	1.52 ( $\alpha=0.49$ )
П4R	2.05 ( $\alpha=0.56$ )	Немає даних
ТАР	1.97	1.63
СЧАС	1.78	1.71
КАН	0.81	1.3

Як можна побачити з табл. 3.4, для всіх барвників (окрім КАН) кількість електронів, які беруть участь у процесі окиснення, дорівнює 2. У випадку КАН - кількість електронів дорівнює 1, як для ВПЕ/ $\beta$ -ЦД, так і для ВПЕ/ $\text{SiO}_2$ -ЦП-СІ.

До подібних результатів дійшли й інші автори, які вивчали редокс-поведінку харчових азобарвників на електродах з використання модифікаторів різної природи [8,24,31,35,37,39,51]. Натомість, низка авторів стверджує, що редокс-процеси усіх досліджуваних азобарвників проходить за участю одного електрона [17,19,26,32,43,44,52].

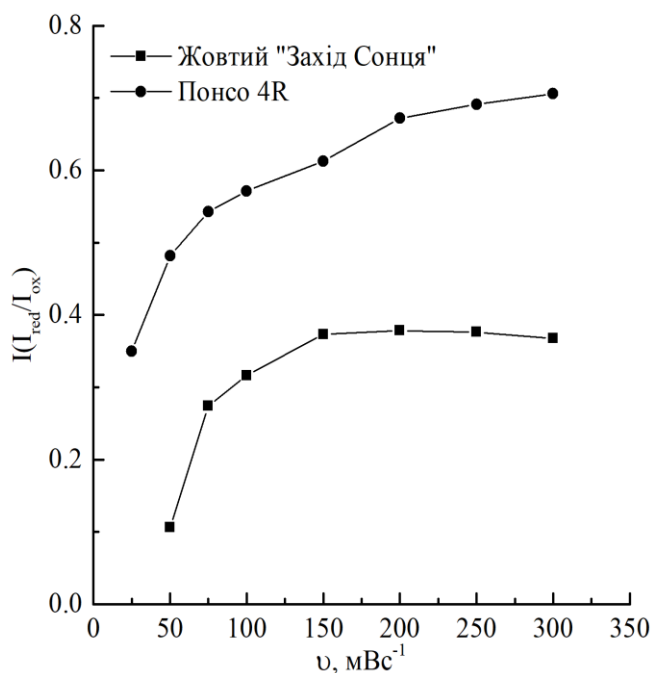
### **3.4. Механізм окиснення харчових барвників на модифікованих ВПЕ**

Первинні редокс-дослідження (рис 3.1.) показали, що такі барвники як ТАР, СЧАГ та КАН незворотно окислюються на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД. Натомість такі барвники як ЖЗС та П4R, після зміни напрямку розгортки потенціалу, мають невеликий пік відновлення  $I_{\text{red}}$ , сила струму якого набагато менша за відповідний йому пік окиснення  $I_{\text{ox}}$ . Як показали Вопшал та Шейн [53] така поведінка може свідчати про наявність незворотної хімічної реакції, яка проходить після переносу заряду. Відповідно до їх роботи [53], якщо незворотна хімічна реакція має константу швидкості набагато більшу за константу швидкості переносу електрона, то на циклічних вольтамперограмах такий випадок можна класифікувати як повністю незворотний процес окиснення. Утім якщо прискорити швидкість перенесення електрону з поверхні електрода, на циклічній вольтамперограмі

можна детектувати відновлення відповідних інтермедіатів [53]. Змінюючи швидкість розгортки потенціалу можна прискорити перенос електрона з речовини на поверхню електрода збільшивши швидкість електрохімічного перетворення. Таким чином, при збільшенні швидкості розгортки потенціалу співвідношення між величинами струму відновлення та струму окиснення має збільшуватися та прагнути до одиниці.

Для підтвердження цього припущення були обрані такі барвники як П4R та ЖЗС, оскільки ці барвники мають більш стійкі інтермедіати окиснення порівняно з рештою барвників, що дає змогу частково їх відновити при помірній швидкості розгортки потенціалу. Відповідні залежності відношення струму відновлення ( $I_{red}$ ) до струму окиснення ( $I_{ox}$ ) від швидкості розгортки потенціалу ( $I(I_{red})/I(I_{ox}) = f(v)$ ) представлені на рис. 3.10 (А).

Як видно (рис. 3.10), співвідношення струмів при збільшенні швидкості розгортки потенціалу також збільшується. Таким чином, можна стверджувати, що швидкість перетворення окисненої форми у відновлену зростає і починає конкурувати зі швидкістю незворотної хімічної реакції.



**Рис. 3.10.** Залежності відношення сили струму відновлення до сили струму окиснення для П4R та ЖЗС від швидкості розгортки потенціалу.

Також слід зауважити, що таке співвідношення більше для П4R, ніж для ЖЗС, а при найнижчій швидкості розгортки потенціалу у П4R зберігається зворотній пік відновлення на відміну від ЖЗС, який майже повністю зникає (рис 3.8). Слід також зазначити, що у випадку П4R при максимальній швидкості розгортки потенціалу струм відновлення досягає приблизно  $3/4$  від величини відповідного струму окиснення тоді як в аналогічних умовах для ЖЗС він не досягає  $1/2$  (рис. 3.10 (A)). Така поведінка П4R, а також детектування піку відновлення ( $I_{red}$ ) при низьких швидкостях розгортки потенціалу, можна пояснити більш стабільним інтермедіатом окиснення П4R.

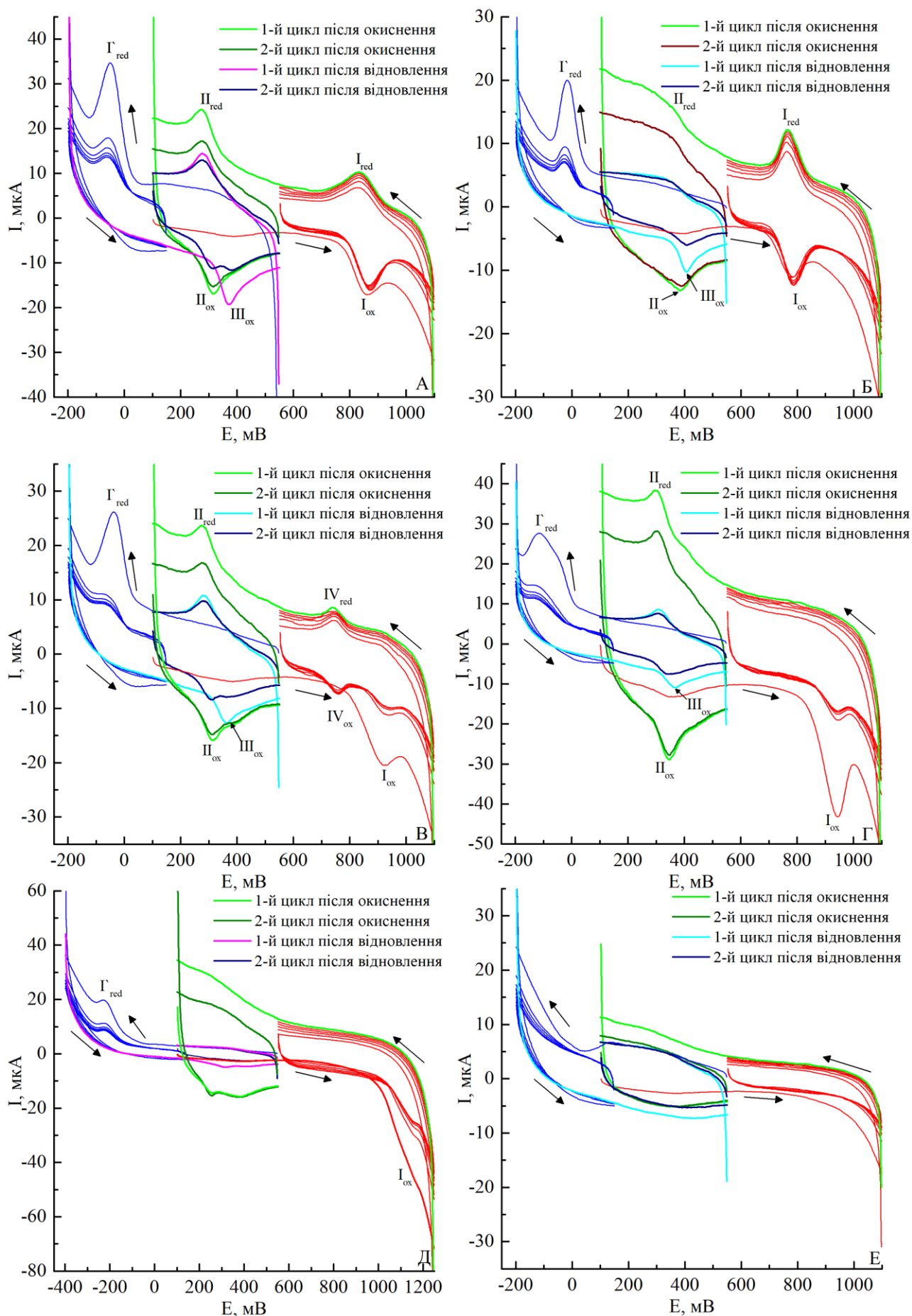
Також детально аналізуючи циклічні вольтамперограми СЧАГ отримані при різній швидкості розгортки потенціалу (рис. 3.8) було помічено, що при швидкості більше за 150 мВ/с можна побачити відповідний його зворотній пік відновлення. Це може також свідчити про наявність незворотної хімічної реакції за участю продуктів окиснення азобарвників (рис. 3.8 (B)). Натомість для КАН та ТАР подібної поведінки не спостерігалось на циклічних вольтамперограмах при усіх досліджуваних швидкостях розгортки.

Виходячи з отриманих результатів можна припустити, що процес окиснення азобарвників повинен протікати за участю незворотної хімічної реакції, яка слідує за етапом переносу електрона ( $EC_{ir}$  механізм). Отже, можна зробити висновок, що такі барвники, як СЧАГ та ТАР окислюються повністю незворотно при участі 1 протону та 2 електронів, натомість окиснення КАН відбувається незворотно за участю 1 електрона та 1 протона. У випадку ЖЗС та П4R після їх окиснення при зміні напрямку розгортки потенціалу можна детектувати відповідні піки відновлення, що вказує на квазізворотність їх окиснення. Зміна співвідношення  $I(I_{red})/I(I_{ox})$  при збільшенні швидкості розгортки потенціалу для таких барвників як ЖЗС, П4R та СЧАГ свідчить про наявність незворотної хімічної реакції, яка протікає з інтермедіатом окиснення цих барвників. До того ж структурна подібність досліджених барвників до КАН та ТАР дозволяє припустити можливість протікання незворотної хімічної реакції з їх інтермедіатами окиснення, зафіксувати які можна при ще більших швидкостях розгортки потенціалу.

Цікавим є те, що на відміну від процесів окиснення азобарвників, їх відновлення вивчено достатньо добре й детально та відомо, що воно проходить з розривом азогрупи і утворенням ароматичних амінів [6]. Тому постає питання щодо можливості утворення спільної електроактивної пари азобарвників при їх відновленні та окисненні. Для вирішення цього завдання, робочий електрод занурювали у розчин досліджуваного азобарвника та проводили розгортку потенціалу з початковим значенням потенціалу, яке унеможливило відновлення барвника, але припадає на ділянку потенціалів утворення нової редокс-пари для доказу відсутності їх без проведення попереднього окиснення чи відновлення барвника. Розгортку потенціалу проводили далі поки не досягали значення 1100 мВ, що забезпечує повне окиснення барвника на електроді. Потім напрямок розгортки змінювали на зворотний та закінчували до ділянки потенціалів нової редокс-пари. Цей цикл повторювали впродовж 5 разів для накопичення продуктів окиснення барвника на поверхні електрода. Після цього розгортку потенціалу проводили далі до стартового значення потенціалу, а потім міняли напрямок для реєстрації продуктів окиснення барвників. Після проведення окиснення розчин барвника замінювали. У свіжоприготовлений розчин барвника занурювали оновлений електрод та повторювали експеримент тільки з відновленням барвника.

Відповідні вольтамперограми усіх барвників представлені на рис. 3.11.

Як можна побачити при відновленні харчових азобарвників також з'являються нові редокс-пари, які збігаються з редокс-парою, яка утворюється в процесі окиснення барвника. Таким чином, продукти окислювальної та відновної деструкції азобарвників мають загальну редокс-пару, а отже в цих процесах повинні утворюватися однакові фрагменти. Слід зазначити, що після процесу окиснення та накопичення продуктів окиснення перший і другий цикл діапазону потенціалів пари  $\Pi_{\text{ox}}-\Pi_{\text{red}}$  збігаються (наприклад, рис. 3.11 (А,В,Г)).



**Рис. 3.11.** Циклічні вольтамперограми розчину: (А) ЖЗС; (Б) П4R; (В) СЧАГ; (Г) КАН; (Д) ТАР; (Е) фоневий електроліт при значенні  $\text{pH } 2$  та  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

У випадку попереднього відновлення азобарвників перший та другий цикли розгортки у діапазоні потенціалів пари  $\Pi_{ox}-\Pi_{red}$  не збігаються. Так, у першому циклі потенціал окислення  $\Pi_{ox}$  зміщений щодо  $\Pi_{ox}$  на 62 мВ для ЖЗС, 54 мВ для СЧАГ, 30 мВ для КАН і 26 мВ для П4R у бік анодної ділянки. Другий цикл, після процесу попереднього відновлення, повністю збігається з першим і другим циклом після попереднього окислення барвника. Таку поведінку можна пояснити наявністю інтермедіатів продуктів відновлення азобарвників, і вимога більшої енергії для окислення цієї форми, що і обумовлює невеликий зсув потенціалу піку окислення  $\Pi_{ox}$  по відношенню до  $\Pi_{ox}$ .

Враховуючи викладене, можна запропонувати наступну схему окиснення азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД (рис. 3.12).

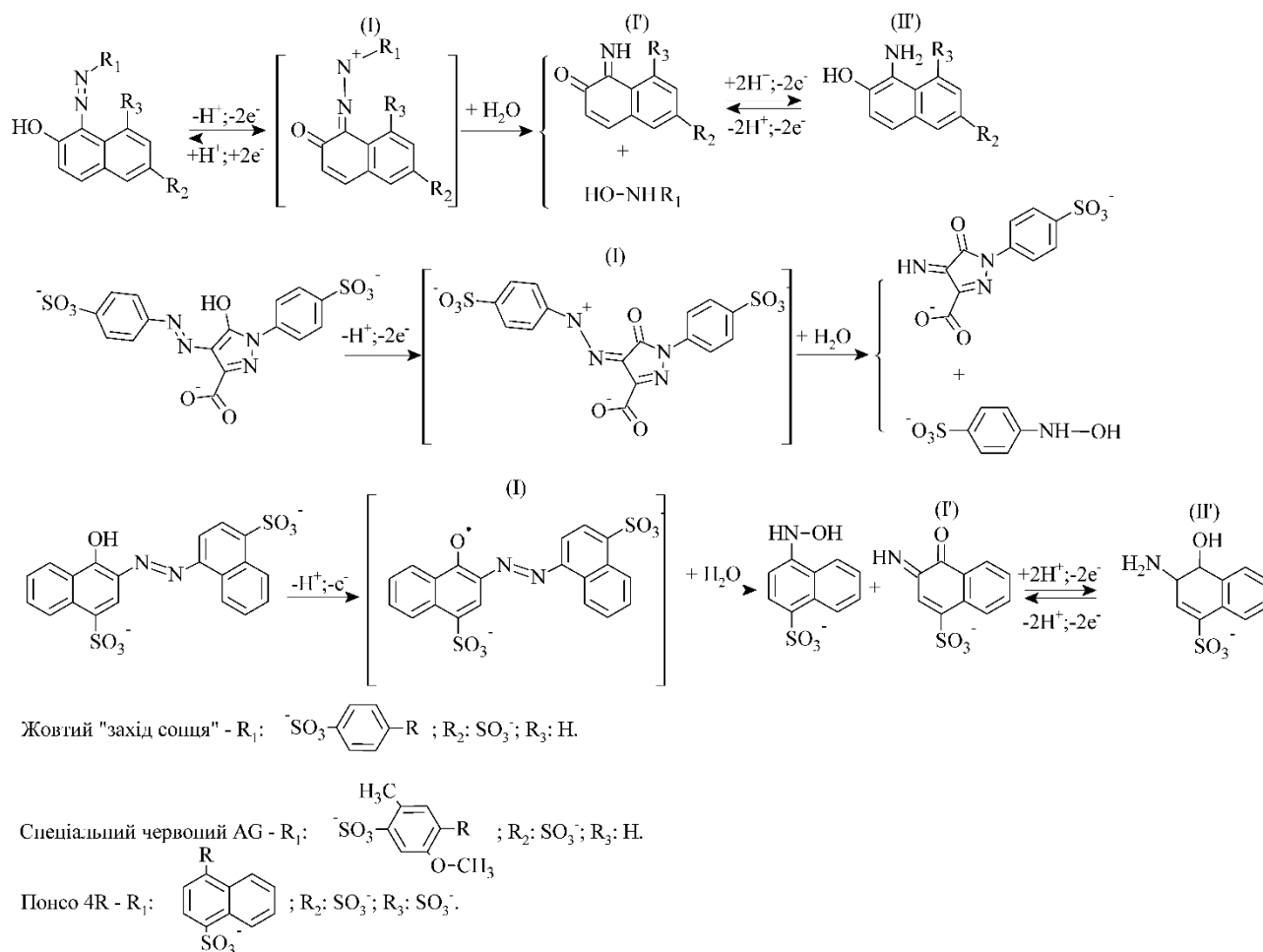


Рис. 3.12. Ймовірна схема окиснення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД

Відповідно до запропонованої схеми, окиснення азобарвників проходить через стадію утворення інтермедіату (I) з позитивним зарядом на атомі нітрогену азогрупи. Після чого, найбільш ймовірним, вбачається протікання незворотної хімічної реакції за участю молекул води та розривом азогрупи й утворення відповідних продуктів. Один із продуктів проявляє електроактивність та може бути легко зворотно відновленим з форми (I') в форму (II'), що спостерігається у наступних циклах розгортки. Відповідно до схеми окиснення така поведінка притаманна усім досліджуваним барвникам, окрім ТАР. У випадку ТАР отриманні продукти окиснення не детектуються в діапазоні робочих потенціалів електрода. Таким чином, наявність зворотного піку відновлення  $I_{red}$  буде обумовлена тривалістю життя інтермедіату (I). Наприклад, у випадку П4R, стабілізацію його інтермедіату окиснення можна пояснити за рахунок компенсації позитивного заряду, що утворився на азогрупі під час окиснення молекули, за рахунок негативного заряду сульфогрупи, яка знаходиться в пері-положенні по відношенню до цієї групи.



### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що такі барвники як П4R та ЖЗС квазізворотно окислюються на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД. Натомість ТАР, КАН та СЧАГ на поверхні сенсора окислюються повністю незворотно. При послідовних циклах розгортки потенціалу такі барвники як ЖЗС, КАН, СЧАГ та П4R після окиснення утворюють нову редокс-пару з потенціалами набагато меншими за потенціал основного піку окиснення відповідного барвника, що вказує на його окисну деструкцію з утворенням нових електроактивних фрагментів.
2. Визначено, що в електрохімічному перетворенні азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД співвідношення протонів до електронів у процесі окиснення складає 1:2 (ЖЗС, ТАР, СЧАГ, П4R) та 1:1 (КАН). Встановлено, що струми окиснення азобарвників мають адсорбційну природу, кількість електронів, які приймають участь у процесах окиснення складає 2 (ЖЗС, ТАР, СЧАГ, П4R) та 1 (КАН).
3. При детальному дослідженні впливу швидкості розгортки потенціалу на струми відновлення та окиснення азобарвників встановлено, що за переносом заряду слідує незворотна хімічна реакція, а процес окиснення проходить за  $EC_{it}$  механізмом. На підставі сукупності даних запропоновано схему окиснення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД відповідно до якої процес окиснення проходить крізь утворення інтермедіату з надлишковим позитивним зарядом на азогрупі, а його стійкість обумовлює наявність зворотного піку відновлення барвників. В свою чергу, за участі молекул води такий інтермедіат здатний вступати в незворотну хімічну реакцією з розривом азогрупи та утворенням імінооксодигідронафталенсульфопохідних, які відновлюються до відповідних амінонафталенсульфокислот.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms* (New York, 1994).
- [2] B. Allen J. and F. Larry R., *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, Vol. 677 (2004).
- [3] A. N. Chebotarev, K. V. Pliuta, and D. V. Snigur, *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*, *ChemistrySelect* **5**, 3688 (2020).
- [4] A. Chebotarev, A. Koicheva, K. Bevziuk, K. Pliuta, and D. Snigur, *Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Soft Drinks on Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*, *J. Food Meas. Charact.* 2019 133 **13**, 1964 (2019).
- [5] K. Pliuta, A. Chebotarev, A. Pliuta, and D. Snigur, *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*, *Electroanalysis* **33**, 987 (2021).
- [6] J. J. Gooding, R. G. Compton, C. M. Brennan, and J. H. Atherton, *The Mechanism of the Electro-Reduction of Some Azo Dyes*, *Electroanalysis* **8**, 519 (1996).
- [7] W. Zhang, T. Liu, X. Zheng, W. Huang, and C. Wan, *Surface-Enhanced Oxidation and Detection of Sunset Yellow and Tartrazine Using Multi-Walled Carbon Nanotubes Film-Modified Electrode*, *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* **74**, 28 (2009).
- [8] J. Zhang, H. Zhu, M. Wang, W. Wang, and Z. Chen, *Electrochemical Determination of Sunset Yellow Based on an Expanded Graphite Paste Electrode*, *J. Electrochem. Soc.* **160**, H459 (2013).
- [9] T. Gan, J. Sun, H. Zhu, J. Zhu, and D. Liu, *Synthesis and Characterization of Graphene and Ordered Mesoporous TiO<sub>2</sub> as Electrocatalyst for the Determination of Azo Colorants*, *J. Solid State Electrochem.* **17**, 2193 (2013).
- [10] Y. Zhang, L. Hu, X. Liu, B. Liu, and K. Wu, *Highly-Sensitive and Rapid Detection of Ponceau 4R and Tartrazine in Drinks Using Alumina Microfibers-Based Electrochemical Sensor*, *Food Chem.* **166**, 352 (2015).
- [11] L. Zhao, F. Zhao, and B. Zeng, *Preparation and Application of Sunset Yellow*

- Imprinted Ionic Liquid Polymer - Ionic Liquid Functionalized Graphene Composite Film Coated Glassy Carbon Electrodes*, *Electrochim. Acta* **115**, 247 (2014).
- [12] M. R. Majidi, R. Fadakar Bajeh Baj, and A. Naseri, *Carbon Nanotube-Ionic Liquid (CNT-IL) Nanocomposite Modified Sol-Gel Derived Carbon-Ceramic Electrode for Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Food Samples*, *Food Anal. Methods* **6**, 1388 (2013).
- [13] Y. Li, Y. Li, L. Jia, Y. Li, Y. Wang, P. Zhang, and X. Liu, *A Simple Sensor Based on 1-Butylpyridinium Hexafluorophosphate@Glassy Carbon Microspheres Composites for the Quantitative Analysis of Azo Dyes*, *J. Iran. Chem. Soc.* (2021).
- [14] M. Wang, Y. Gao, Q. Sun, and J. Zhao, *Sensitively Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Foods Based on Polypyrrole Modified Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes*, *J. Electrochem. Soc.* **161**, B297 (2014).
- [15] S. Tahtaisleyen, O. Gorduk, and Y. Sahin, *Electrochemical Determination of Tartrazine Using a Graphene/Poly(L-Phenylalanine) Modified Pencil Graphite Electrode*, *Anal. Lett.* **53**, 1683 (2020).
- [16] M. Chao and X. Ma, *Convenient Electrochemical Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Food Samples Using a Poly(L-Phenylalanine)-Modified Glassy Carbon Electrode*, *Food Anal. Methods* **8**, 130 (2015).
- [17] P. Sierra-Rosales, C. Toledo-Neira, and J. A. Squella, *Electrochemical Determination of Food Colorants in Soft Drinks Using MWCNT-Modified GCEs*, *Sensors Actuators, B Chem.* **240**, 1257 (2017).
- [18] M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M. Farsi, and S. A. Shahidi, *An Electrochemical-Amplified-Platform Based on the Nanostructure Voltammetric Sensor for the Determination of Carmoisine in the Presence of Tartrazine in Dried Fruit and Soft Drink Samples*, *J. Food Meas. Charact.* **12**, 634 (2018).
- [19] S. Jampasa, W. Siangproh, K. Duangmal, and O. Chailapakul, *Electrochemically Reduced Graphene Oxide-Modified Screen-Printed Carbon Electrodes for a Simple and Highly Sensitive Electrochemical Detection of Synthetic Colorants in Beverages*, *Talanta* **160**, 113 (2016).
- [20] H. M. Nezhad, S. A. Shahidi, and M. Bijad, *Fabrication of a Nanostructure*

- Voltammetric Sensor for Carmoisine Analysis as a Food Dye Additive*, Anal. Bioanal. Electrochem. **10**, 220 (2018).
- [21] L. Micheletti, B. Coldibeli, C. A. R. Salamanca-Neto, L. C. Almeida, and E. R. Sartori, *Assessment of the Use of Boron-Doped Diamond Electrode for Highly Sensitive Voltammetric Determination of the Azo-Dye Carmoisine E<sup>-</sup> 122 in Food and Environmental Matrices* Assessment of the Use of Boron-Doped Diamond Electrode for Highly Sensitive Voltammet, Talanta **220**, (2020).
- [22] X. Qiu, L. Lu, J. Leng, Y. Yu, W. Wang, M. Jiang, and L. Bai, *An Enhanced Electrochemical Platform Based on Graphene Oxide and Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite for Sensitive Determination of Sunset Yellow and Tartrazine*, Food Chem. **190**, 889 (2016).
- [23] Y. Zhang, X. Zhang, X. Lu, J. Yang, and K. Wu, *Multi-Wall Carbon Nanotube Film-Based Electrochemical Sensor for Rapid Detection of Ponceau 4R and Allura Red*, Food Chem. **122**, 909 (2010).
- [24] X. Yang, H. Qin, M. Gao, and H. Zhang, *Simultaneous Detection of Ponceat 4R and Tartrazine in Food Using Adsorptive Stripping Voltammetry on an Acetylene Black Nanoparticle-Modified Electrode*, J. Sci. Food Agric. **91**, 2821 (2011).
- [25] S. M. Ghoreishi, M. Behpour, and M. Golestaneh, *Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Soft Drinks Using Gold Nanoparticles Carbon Paste Electrode*, Food Chem. **132**, 637 (2012).
- [26] X. Chen, K. Wu, Y. Sun, and X. Song, *Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Sunset Yellow Based on the Enhancement Effect of Alumina Microfibers*, Sensors Actuators, B Chem. **185**, 582 (2013).
- [27] J. Penagos-Llanos, O. García-Beltrán, E. Nagles, and J. J. Hurtado, *A New Electrochemical Method to Detect Sunset Yellow, Tartrazine and Thiomersal in a Pharmaceutical Dose Using a Carbon Paste Electrode Decorated with Molybdenum Oxide*, Electroanalysis **32**, 2174 (2020).
- [28] J. Wang, B. Yang, H. Wang, P. Yang, and Y. Du, *Highly Sensitive Electrochemical Determination of Sunset Yellow Based on Gold Nanoparticles/Graphene Electrode*, Anal. Chim. Acta **893**, 41 (2015).

- [29] T. A. Silva, A. Wong, and O. Fatibello-Filho, *Electrochemical Sensor Based on Ionic Liquid and Carbon Black for Voltammetric Determination of Allura Red Colorant at Nanomolar Levels in Soft Drink Powders*, *Talanta* **209**, 120588 (2020).
- [30] E. Nagles and O. García-Beltrán, *Determination of Allura Red in the Presence of Cetylpyridinium Bromide by Square-Wave Adsorptive Stripping Voltammetry on a Glassy Carbon Electrode*, *Anal. Sci.* **34**, 1171 (2018).
- [31] J. Penagos-Llanos, O. García-Beltrán, J. A. Calderón, J. J. Hurtado-Murillo, E. Nagles, and J. J. Hurtado, *Simultaneous Determination of Tartrazine, Sunset Yellow and Allura Red in Foods Using a New Cobalt-Decorated Carbon Paste Electrode*, *J. Electroanal. Chem.* **852**, 113517 (2019).
- [32] L. Yu, M. Shi, X. Yue, and L. Qu, *Detection of Allura Red Based on the Composite of Poly (Diallyldimethylammonium Chloride) Functionalized Graphene and Nickel Nanoparticles Modified Electrode*, *Sensors Actuators, B Chem.* **225**, 398 (2016).
- [33] M. Cui, M. Wang, B. Xu, X. Shi, D. Han, and J. Guo, *Determination of Allura Red Using Composites of Water-Dispersible Reduced Graphene Oxide-Loaded Au Nanoparticles Based on Ionic Liquid*, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **96**, 1117 (2016).
- [34] E. Nagles, M. Ceroni, C. Villanueva Huerta, and M. Hurtado, *Simultaneous Electrochemical Determination of Paracetamol and Allura Red in Pharmaceutical Doses and Food Using a Mo(VI) Oxide-Carbon Paste Microcomposite*, *Electroanalysis* **33**, 2335 (2021).
- [35] P. Sierra-Rosales, C. Toledo-Neira, P. Ortúzar-Salazar, and J. A. Squella, *MWCNT-Modified Electrode for Voltammetric Determination of Allura Red and Brilliant Blue FCF in Isotonic Sport Drinks*, *Electroanalysis* **31**, 883 (2019).
- [36] G. Li, J. Wu, H. Jin, Y. Xia, J. Liu, Q. He, and D. Chen, *Titania/Electro-Reduced Graphene Oxide Nanohybrid as an Efficient Electrochemical Sensor for the Determination of Allura Red*, *Nanomaterials* **10**, 1 (2020).
- [37] C. Akkapinyo, K. Subannajui, Y. Poo-Arporn, and R. P. Poo-Arporn, *Disposable Electrochemical Sensor for Food Colorants Detection by Reduced Graphene Oxide and Methionine Film Modified Screen Printed Carbon Electrode*, *Molecules* **26**, (2021).

- [38] M. Wang and J. Zhao, *Facile Synthesis of Au Supported on Ionic Liquid Functionalized Reduced Graphene Oxide for Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Drinks*, *Sensors Actuators, B Chem.* **216**, 578 (2015).
- [39] S. M. Ghoreishi, M. Behpour, and M. Golestaneh, *Selective Voltammetric Determination of Tartrazine in the Presence of Red 10B by Nanogold-Modified Carbon Paste Electrode*, *J. Chinese Chem. Soc.* **60**, 120 (2013).
- [40] N. P. Shetti, D. S. Nayak, and S. J. Malode, *Electrochemical Behavior of Azo Food Dye at Nanoclay Modified Carbon Electrode-a Nanomolar Determination*, *Vacuum* **155**, 524 (2018).
- [41] M. Arvand, M. Zamani, and M. Sayyar Ardaki, *Rapid Electrochemical Synthesis of Molecularly Imprinted Polymers on Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for Selective Recognition of Sunset Yellow in Food Samples*, *Sensors Actuators, B Chem.* **243**, 927 (2017).
- [42] Y. Songyang, X. Yang, S. Xie, H. Hao, and J. Song, *Highly-Sensitive and Rapid Determination of Sunset Yellow Using Functionalized Montmorillonite-Modified Electrode*, *Food Chem.* **173**, 640 (2015).
- [43] P. S. Dorraji and F. Jalali, *Electrochemical Fabrication of a Novel ZnO/Cysteic Acid Nanocomposite Modified Electrode and Its Application to Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine*, *Food Chem.* **227**, 73 (2017).
- [44] P. Shaikshavali, T. M. Reddy, A. Lakshmi Narayana, O. M. Hussain, G. Venkataprasad, and T. Venu Gopal, *A Powerful Electrochemical Sensor Based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles-Multiwalled Carbon Nanotubes Hybrid for the Effective Monitoring of Sunset Yellow in Soft Drinks*, *J. Food Meas. Charact.* **14**, 3319 (2020).
- [45] M. Sakthivel, M. Sivakumar, S. M. Chen, and K. Pandi, *Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) on Terbium Hexacyanoferrate for Sensitive Determination of Tartrazine*, *Sensors Actuators, B Chem.* **256**, 195 (2018).
- [46] J. E. B. Randles, *A Cathode Ray Polarograph. The Current-Voltage Curves.*, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 327 (1948).
- [47] A. Sevcik, *Oscillographic Polarography with Periodical Triangular Voltage*, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **13**, 349 (1948).

- [48] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis* (Ellis Horwood, 1976).
- [49] E. Laviron, *Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry*, J. Electroanal. Chem. **52**, 355 (1974).
- [50] E. Laviron, *General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems*, J. Electroanal. Chem. **101**, 19 (1979).
- [51] S. Bonyadi and K. Ghanbari, *Development of Highly Sensitive and Selective Sensor Based on Molecular Imprinted Polydopamine-Coated Silica Nanoparticles for Electrochemical Determination of Sunset Yellow*, Microchem. J. **167**, 106322 (2021).
- [52] L. Yu, M. Shi, X. Yue, and L. Qu, *A Novel and Sensitive Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide Functionalized Graphene Supported Platinum Nanoparticles Composite Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Sunset Yellow in Soft Drinks*, Sensors Actuators, B Chem. **209**, 1 (2015).
- [53] R. H. Wopschall and I. Shain, *Adsorption Effects in Stationary Electrode Polarography with a Chemical Reaction Following Charge Transfer*, Anal. Chem. **39**, 1535 (1967).

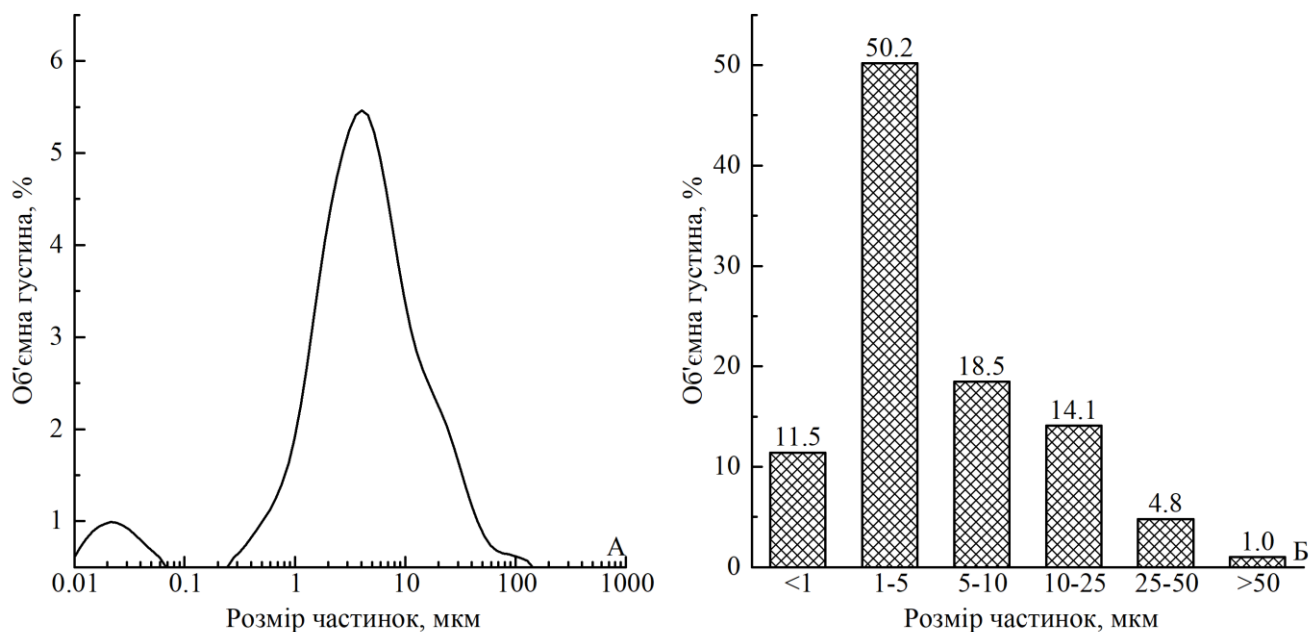
## РОЗДІЛ 4

## ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ МОДИФІКОВАНОМУ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

### 4.1. Оптимізація складу ВПЕ/ β-ЦД

Вугільно-пастовий електрод складається з двох головних компонентів— вугільного порошку, який грає роль струмопровідного матеріалу, та зв'язуючого, зазвичай в'язкої чи твердої за кімнатної температури речовини, яка є діелектриком та дозволяє сформувати однорідну пасту [1]. Розмір та форма частинок вуглецю, а також його співвідношення із зв'язуючим напряму впливає як на реологічні властивості отриманої пасти (м'яка/тверда), так і на її струмопровідні властивості [2–4].

У представленій роботі в якості вугільного порошку використано так званий колоїдний графіт марки С-1— високодисперсний малозольний штучний графіт. Для встановлення розподілу та середнього розміру частинок було використано метод лазерної дифрактометрії, а відповідні отримані криві представлені на рис. 4.1.



**Рис. 4.1.** Графік залежності об'ємної густини від (А) розміру частинок графіту (Б) фракції частинок за розміром.



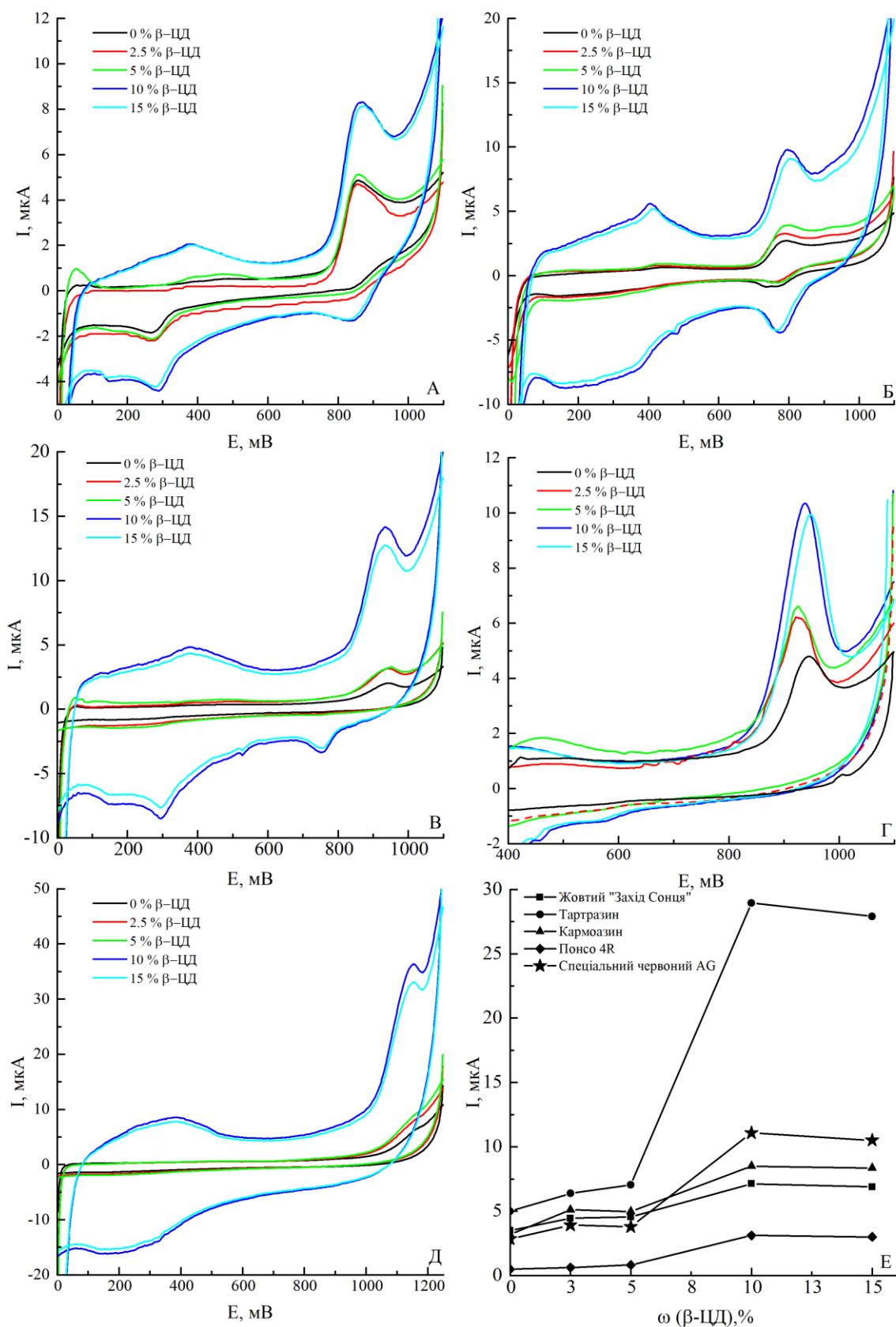
З отриманих результатів можна зробити висновок, що 50% усіх частинок припадає на фракцію 1-5 мкм, а на фракцію 0.5-25 мкм припадає 87% частинок. На фракцію > 25 мкм припадає лише 7%. Отже, можна прогнозувати, що за рахунок вузького розподілу частинок забезпечуватиметься відтворюваність виготовлення пасти.

В якості зв'язуючого був обраний один з найпоширеніших— силіконова олія. На основі попередніх досліджень [5,6], в якості оптимального значення у ВПЕ було обрано 30 мас.% зв'язуючого. Цікаво відмітити, що Микисек та інші, досліджуючи вплив вмісту зв'язуючого у ВПЕ показали, що його вміст більше за 20-30 мас.% приводить до стрімкого росту опору отриманого електроду [3].

Для модифікування ВПЕ обрано об'ємний метод [1], в якому модифікатор додають до вугільного порошку при виготовленні електроду. До основних переваг такого способу слід віднести його простоту та швидкість, а також можливість модифікувати всю пасту, а не тільки її поверхневий шар. Для встановлення оптимального вмісту  $\beta$ -ЦД у електроді було приготовлено ряд ВПЕ з різним вмістом модифікатора. На отриманих електродах були записані відповідні вольтамперограми розчинів барвників, які представлені на рис. 4.2.

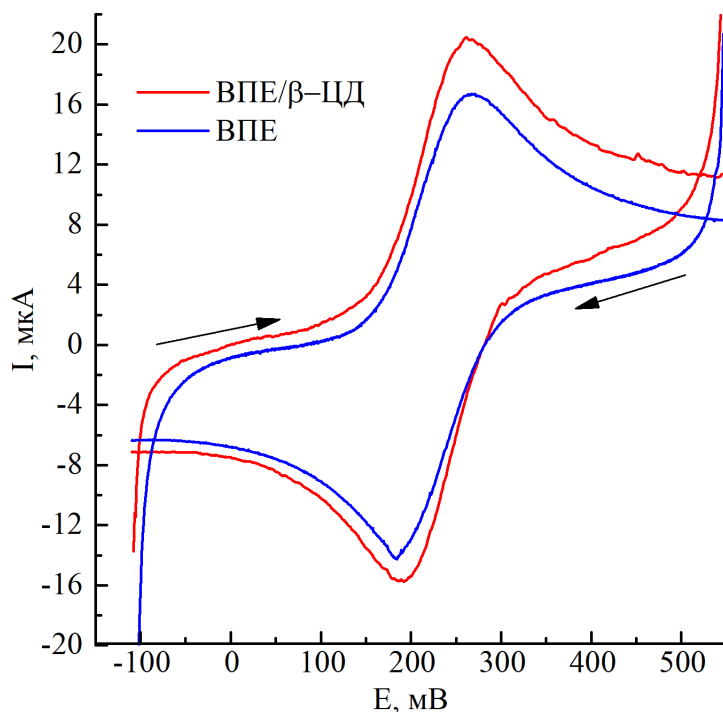
Як можна побачити зі збільшенням вмісту  $\beta$ -ЦД у вугільній пасті струм окиснення барвників зростає та досягає максимуму при 10 мас % для усіх барвників. При цьому струм окиснення на ВПЕ/  $\beta$ -ЦД збільшується у 2.0 рази для ЖЗС, 5.6 рази для ТАР, 2.6 рази для КАН, 6.6 рази для П4R та у 3.7 рази для СЧАГ в порівнянні з немодифікованим ВПЕ. Подальше збільшення вмісту модифікатору не приводить до зросту струму окиснення, а реологічні властивості пасти погіршуються, що робить її не придатною для використання. У подальших дослідженнях було використано ВПЕ з 10 мас. %  $\beta$ -ЦД.

Як було відзначено в огляді літератури, існують суперечливі дані щодо впливу модифікації  $\beta$ -ЦД на швидкість передачі електрона в порівнянні з немодифікованим ВПЕ [7–10].



**Рис. 4.2.** Циклічні вольтамперограми 100 мкМ розчину (А) ЖЗС, (Б) П4R, (В) СЧАГ, (Г) КАН та (Д) ТАР на ВПЕ з різним вмістом  $\beta$ -ЦД; рН фонового електроліту 2,  $v=50$  мВс<sup>-1</sup> й (Е) графік залежності сили струму окиснення азобарвників від масової долі  $\beta$ -ЦД у ВПЕ.

Для дослідження впливу вмісту  $\beta$ -ЦД у вугільній пасті на загальні струмопровідні властивості розробленого сенсора, а також встановлення активної площі поверхні були записані циклічні вольтамперограми розчину фероціаніду калію як на модифікованому, так і на немодифікованому ВПЕ (рис. 4.3).



**Рис. 4.3.** Циклічні вольтамперограми 1 мМ розчину фероціаніду калію в 0.1 М КСІ на поверхні ВПЕ та ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.

Як можна побачити отримані криві майже збігаються. У випадку немодифікованого ВПЕ різниці потенціалів між редокс-піками ( $\Delta E_p$ ) складає приблизно 85 мВ, а у випадку ВПЕ/ $\beta$ -ЦД  $\Delta E_p$  становить 70 мВ, що вказує на незначне збільшення швидкості переносу електрона. У випадку обох електродів  $I_{pa} \approx I_{pc}$ , що вказує на оборотність системи.

Відповідно до робіт Ніколсона та Шейна [11] для оборотних процесів, які лімітуються дифузією, різниця  $\Delta E_p$  повинна складати  $57/n$  мВ. Кількість електронів яка приймає участь у редокс-процесі для системи фероціанід/фериціанід дорівнює 1. У випадку ВПЕ/ $\beta$ -ЦД різниця  $\Delta E_p \approx 70$  мВ, що на 13 мВ більше за теоретичне значення та свідчить про незначне сповільнення переносу електрона. Таким чином, для розрахунку та оцінки ефективної площі поверхні електрода можна використати рівняння Ренделса-Шевчика з незначною похибкою.

Відповідно до рівняння Ренделса-Шевчика [12] струм окиснення для відповідного піку можна виразити як:

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_{red}^{1/2} \nu^{1/2} C_{red}^0, \quad (4.1)$$

де  $I_p$  – струм піку у амперах,  $n$  – кількість електронів редокс-реакції,  $A$  – площа поверхні електрода у  $\text{см}^2$ ,  $D_{red}$  – коефіцієнт дифузії у  $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $\nu$  – швидкість розгортки потенціалу у  $\text{В}/\text{с}$ ,  $C_{red}^0$  – концентрація речовини в моль/ $\text{см}^3$ .

Зробивши прості перетворення ефективну площу поверхні можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$A = \frac{I_p}{(2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_{red}^{1/2} \nu^{1/2} C_{red}^0} \quad (4.2)$$

Коефіцієнт дифузії фероціаніду калію в 0.1 М розчині хлориду калію добре відомий та складає  $D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  [13]. Отже, використовуючи рівняння 4.2, активні площі поверхні для ВПЕ та ВПЕ/ $\beta$ -ЦД можна розрахувати як 0.090 та 0.105  $\text{см}^2$  відповідно. Таким чином модифікований ВПЕ/ $\beta$ -ЦД має в 1.2 рази більшу площу поверхні порівняно із немодифікованим ВПЕ, а менша різниця  $\Delta E_p$  вказує на збільшення швидкості переносу електрона з поверхні електрода.

#### 4.2. Умови вольтамперометричного визначення барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД

У вольтамперометричних методах аналізу з використанням класичного електрода для проведення визначення зазвичай необхідно від 15 до 25 мл розчину зразка у фоновому електроліті. Але використання такої великої кількості розчину збільшує собівартість проведення аналізу, кількість хімічних відходів на один аналіз та потребує значних витрат аналітичних стандартів для проведення однієї серії визначення. З метою зменшення кількості розчину для проведення аналізу запропоновані декілька підходів, наприклад такі як використання печатних електродів та електролітичної комірки малого об'єму [14], використання печатних електродів малого розміру та проведення визначення з розчину нанесеного на його

поверхню [15,16] або використання звичайних електродів зменшеного розміру чи не стандартної конструкції [17]. Такі підходи хоча і дозволяють зменшити кількість необхідного розчину для аналізу до 1-0.05 мл, але вони потребують використання допоміжного устаткування або електродів інших типів й конструкції.

У даній роботі для вирішення цього питання, було використано модифікований підхід інверсійної адсорбційної вольтамперометрії (ІАВ). Суть ІАВ полягає у попередньому накопиченні речовини, яку визначають на поверхні електрода при накладанні (без накладання) електричного потенціалу до робочого електрода, з подальшим проведенням електролізу та визначення [12,18]. Нами запропоновано підхід, який полягає у наступному. На поверхню електрода наносять за допомогою піпетт-дозатора 10 мкл аналізованого розчину та витримують певний час для адсорбції аналіту. Після етапу накопичення електрод промивають дистильованою водою, а потім занурюють у розчин чистого фонового електроліту та проводять визначення. Схематичне зображення проведення визначення за допомогою цього підходу представлено на рис. 4.4.



**Рис. 4.4.** Схематичне зображення проведення визначення відповідно до модифікованого підходу ІАВ.

До переваг такого підходу можна віднести не тільки значне зменшення кількості розчину для проведення аналізу (~ 10 мкл), а й можливість проводити

адсорбцію аналіту та електроліз у розчинах із різним рН та складом фонового електроліту, що призводить до зменшення «матричного ефекту». До того ж досягається економія витратних матеріалів, а також аналітичних стандартів для проведення аналізу. Варто відміти, що порівняно із способом, де невелику кількість аналізованого розчину наносять на поверхню електрода та повністю випарюють, у запропонованому підході поверхнею модифікованого електрода (варіюючи природу модифікатора) можна досягти переважної сорбції тільки цільового аналіту.

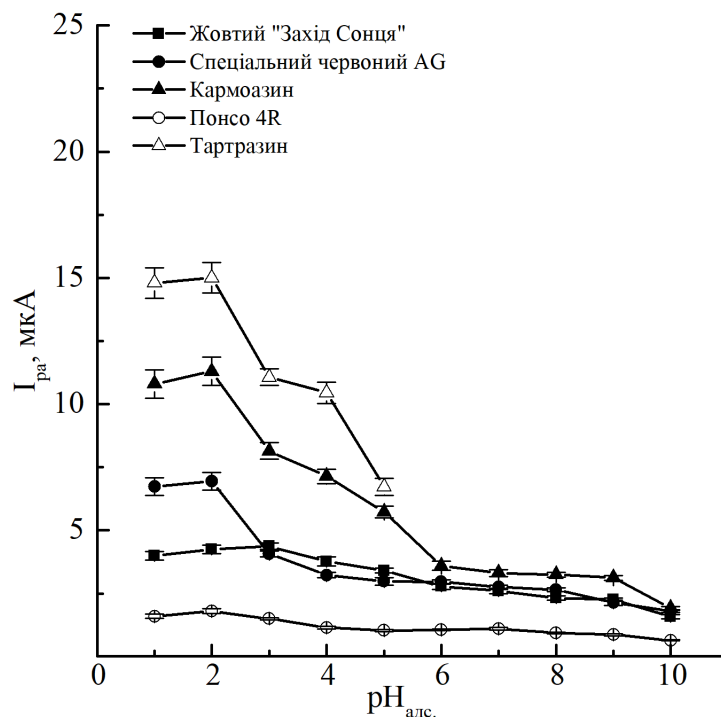
Подальша оптимізацію умов визначення харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД проведено з використанням запропонованого підходу.

#### **4.2.1. Оптимізація рН фонових електролітів**

Кислотність фонового електроліту може значно впливати на чутливість визначення, тому рН є одним з головних параметрів, який потребує оптимізації. Як було зазначено, використання модифікованого підходу ІАВ дає змогу проводити адсорбцію і електроліз в різних розчинах та при різному значенні рН. Тому були проведені окремі дослідження впливу рН фонового електроліту як на сорбцію азобарвників поверхнею ВПЕ/ $\beta$ -ЦД, так і на силу струму окиснення при проведенні електролізу (рис. 4.5).

Аналіз даних, наведених на рис. 4.5, дозволяє заключити, що при збільшенні рН розчину при сорбції поверхнею сенсора, струм окиснення усіх азобарвників поступово зменшується, що вказує на пригнічення їх сорбції внаслідок утворення відповідних високозарядних аніонів. Відомо, що сорбція різних азобарвників на поверхні сорбентів, які мають у своєму складі  $\beta$ -ЦД, має здебільше змішаний механізм: в залежності від складу сорбенту та будови азобарвника сорбція може відбуватися за рахунок електростатичних, гідрофобних взаємодій або утворення водневих зв'язків [19–22]. Так, при сорбції ТАР [20,23], ЖЗС [20], та П4R [20,24] сорбентами на основі  $\beta$ -ЦД найбільше вилучення барвників спостерігалось у кислому середовищі (рН 2-5), а найменше у лужному, що узгоджується з отриманими даними. З одного боку, в роботах [19–24] електростатичні взаємодії

прийнято за визначальний фактор в сорбції цих барвників. Проте, з іншого боку Ву із співробітниками [20] стверджують, що утворення супрамолекулярних комплексів, а також водневих зв'язків між гідроксильною групою барвника та атомами кисню глюкопіранозного кільця  $\beta$ -ЦД обумовлюють їх сорбцію.

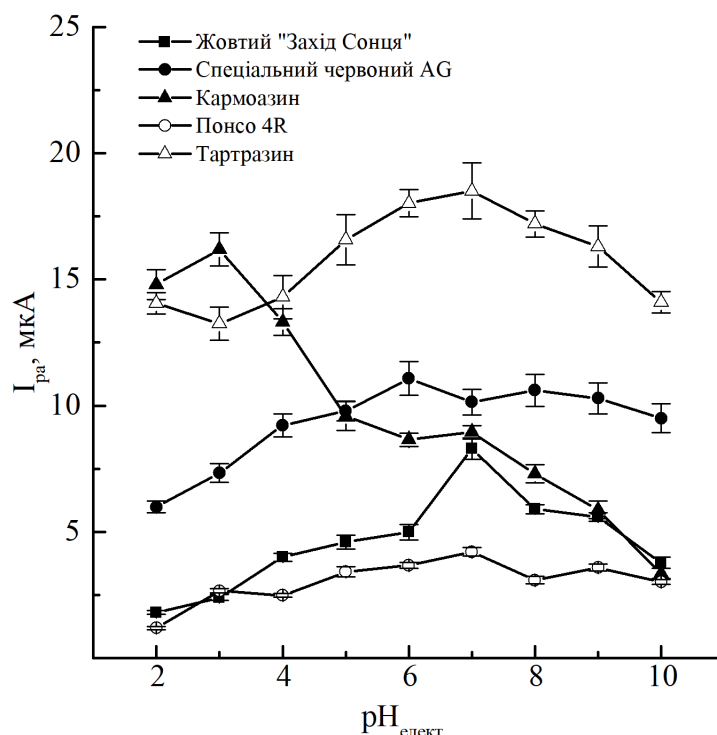


**Рис. 4.5.** Графік залежності струму окиснення харчових барвників на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД від рН розчину барвника при проведенні сорбції.

Слід зазначити, що азобарвники здатні взаємодіяти з поверхнею електрода не тільки за рахунок утворення комплексів з  $\beta$ -ЦД. Так, Феррейра та інші [25], досліджуючи сорбцію харчових азобарвників на поверхні багат шарових вуглецевих нанотрубок та активованому вугіллі, дійшли висновку, що механізм сорбції проходить за рахунок як  $\pi$ - $\pi$  взаємодій, так і електростатичних сил між карбоксильними/карбонільними групами, які завжди присутні на поверхні вугільно-пастового електрода [1]. Також, приймаючи до уваги, що харчові азобарвники у кислому середовищі знаходяться у найменш іонізованих формах [26,27], можна припустити, що на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД поряд із супрамолекулярними взаємодіями, електростатичні сили обумовлюють утворення комплексів включення між барвниками та  $\beta$ -ЦД, а зсув рН в лужну ділянку призводить до збільшення електростатичного відштовхування їх високозарядних

аніонів від поверхні електрода, і як наслідок, зменшення кількості поверхневих комплексів включення, що призводить до зменшення струму окиснення. Таким чином, для подальших досліджень у якості оптимального значення рН адсорбції барвників на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД було обрано рН 2.

Для оптимізації рН фонового електроліту для проведення електролізу після адсорбції барвників поверхнею ВПЕ/ $\beta$ -ЦД були побудовані та проаналізовані відповідні залежності (рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** Графік залежності струму окиснення харчових барвників на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД від рН фонового електроліту при проведенні електролізу.

Як можна бачити з рис. 4.6, струм окиснення барвників при збільшенні рН фонового електроліту проходять через максимум. Для усіх барвників, крім КАН, цей максимум припадає на інтервал рН 6-7. У випадку КАН цей максимум спостерігається при рН 3.

#### 4.2.2. Оптимізація параметрів квадратно-хвильової вольтамперометрії

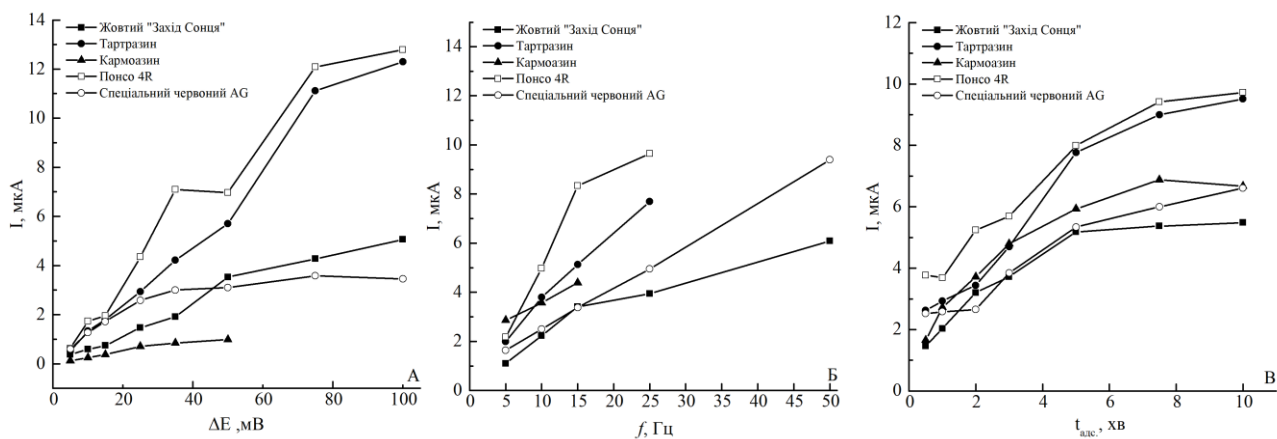
Квадратно-хвильова вольтамперометрія широко використовується при визначенні аналітів на рівні мікро- та наномолярних концентрацій, а висока чутливість досягається за рахунок часової селекції реєстрації значень струмів, адже



при накладанні потенціалу до робочого електрода фарадеївський струм спадає набагато повільніше ніж ємнісний.

В якості параметрів для оптимізації були обрані - амплітуда коливання ( $\Delta E$ ), частота коливання ( $f$ ) та швидкість розгортки потенціалу ( $v$ ). Також після оптимізації параметрів КХВ було проведено оптимізацію часу накопичення барвників на поверхні сенсора ( $t_{адс}$ ).

Залежності сили струму окиснення харчових барвників від вказаних параметрів представлені на рис. 4.7, а відповідні їм квадратно-хвильові вольтамперограми наведено на рис. 4.8-4.12.



**Рис. 4.7.** Залежність струму окиснення харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД від значення (А) амплітуди коливання (Б) частоті коливання, (В) часу накопичення.

При збільшенні як амплітуди коливання, так і частоти, струм окиснення барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД зростає. Але слід зауважити, що при великих значеннях як амплітуди так і частоти коливання на квадратно-хвильових вольтамперограмах з'являлися певні артефакти (рис. 4.8-4.12 (А,Б)). Так, при досягненні амплітуди коливання у 75 мВ для усіх барвників починає спостерігатися розширення вольтамперометричного піку, а при амплітуді 100 мВ цей ефект посилюється. У випадку частоти коливання при встановленні значення у 25 Гц вольтамперограми барвників починають спотворюватися. При збільшенні частоти коливання до 50 Гц цей ефект, як і у випадку амплітуди коливання, дуже посилюється та повністю спотворюють вольтамперограму. Тому у якості оптимальних значень нами були

обрані такі, які давали максимальний сигнал і мінімальні вади на відповідних вольтамперограмах (табл. 4.1).

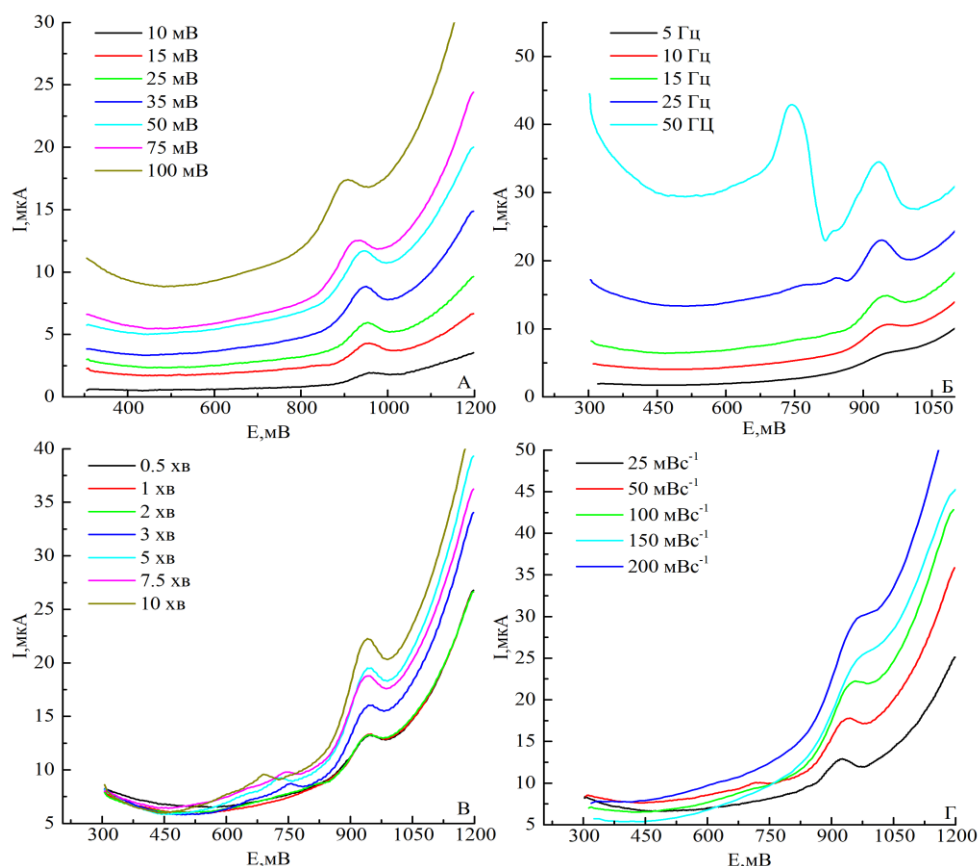
Як видно з рис. 4.7 (В), у випадку оптимізації часу накопичення його збільшення призводило до відповідного підвищення струму окиснення. Для усіх барвників струм виходить на плато після 10 хв накопичення. Відзначимо, що без суттєвої втрати в чутливості та для прискорення часу аналізу накопичення можна проводити впродовж 5 хв.

Оптимальні значення операційних параметрів представлені у табл. 4.1.

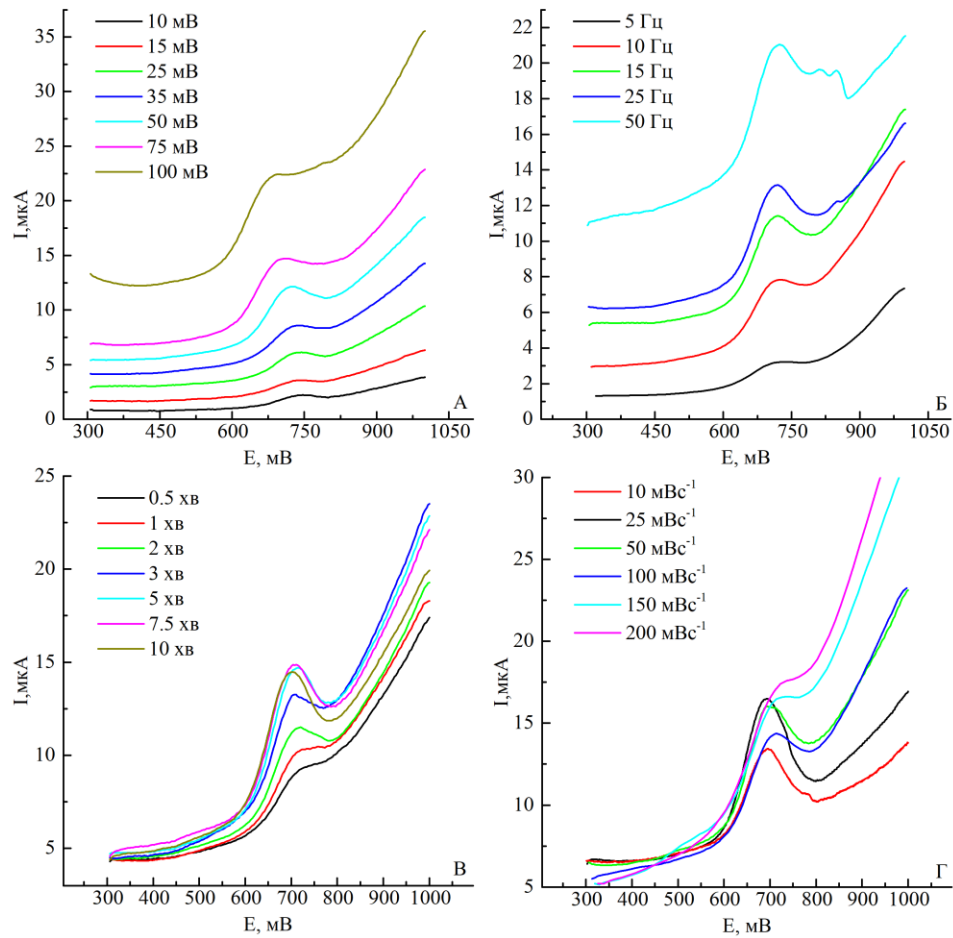
Таблиця 4.1

### Оптимальні умови визначення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД

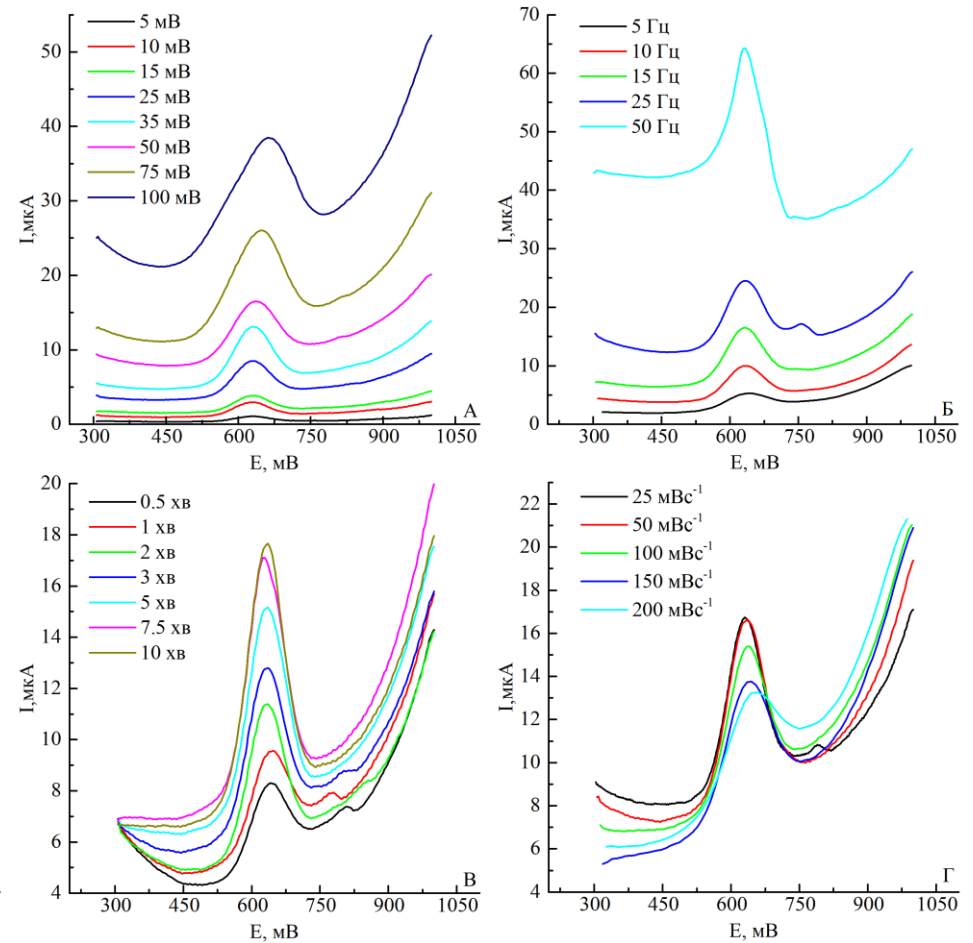
Барвник	$\text{pH}_{\text{адс.}}$	$\text{pH}_{\text{елект.}}$	$\Delta E$ , мВ	$f$ , Гц	$\nu$ , мВс <sup>-1</sup>	$t_{\text{адс.}}$ , хв
Жовтий «захід сонця»	2	7	50	15	25	5
Понсо 4R	2	7	35	15	25	5
Кармоазин	2	3	50	15	100	5
Тартразин	2	7	35	15	100	5
Спеціальний червоний АГ	2	7	50	15	100	5



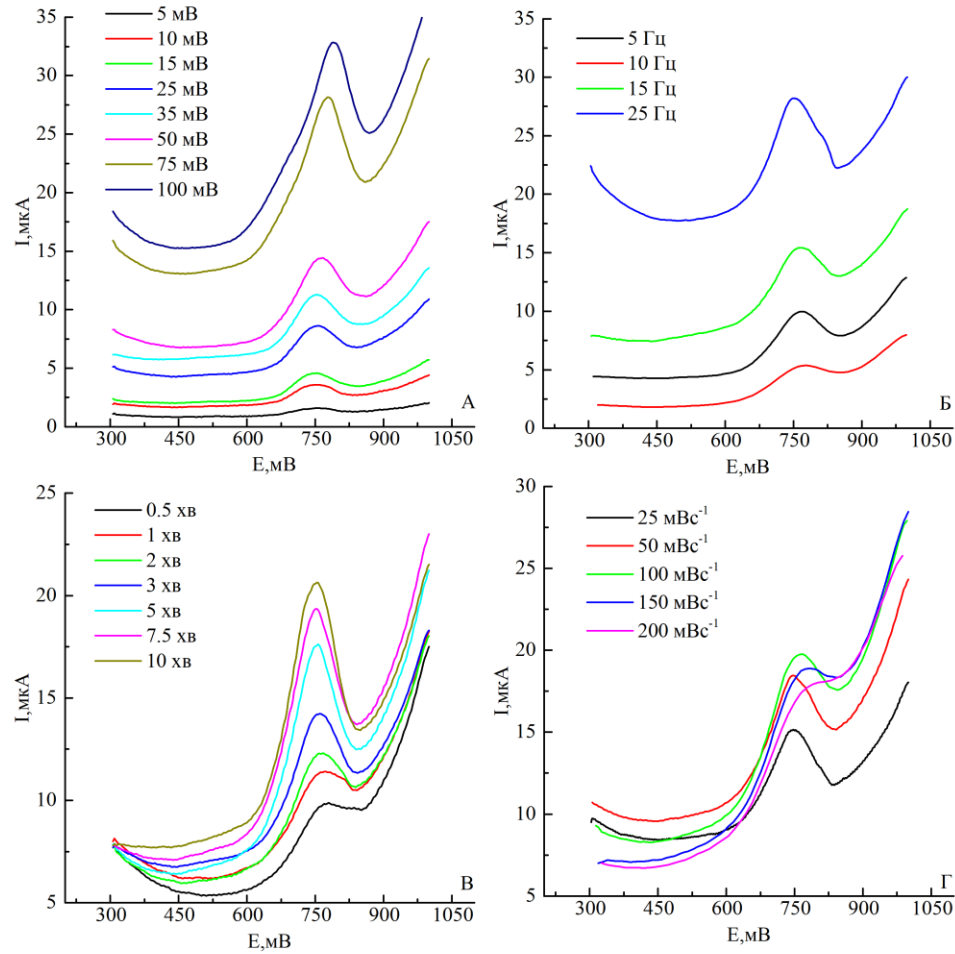
**Рис. 4.8.** Квадратно-хвильові вольтамперограми 1 мкМ розчину Тартразину на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД при (А) різній амплітуді коливання, (Б) частоті коливання, (В) часу накопичення, (Г) швидкості розгортки потенціалу.



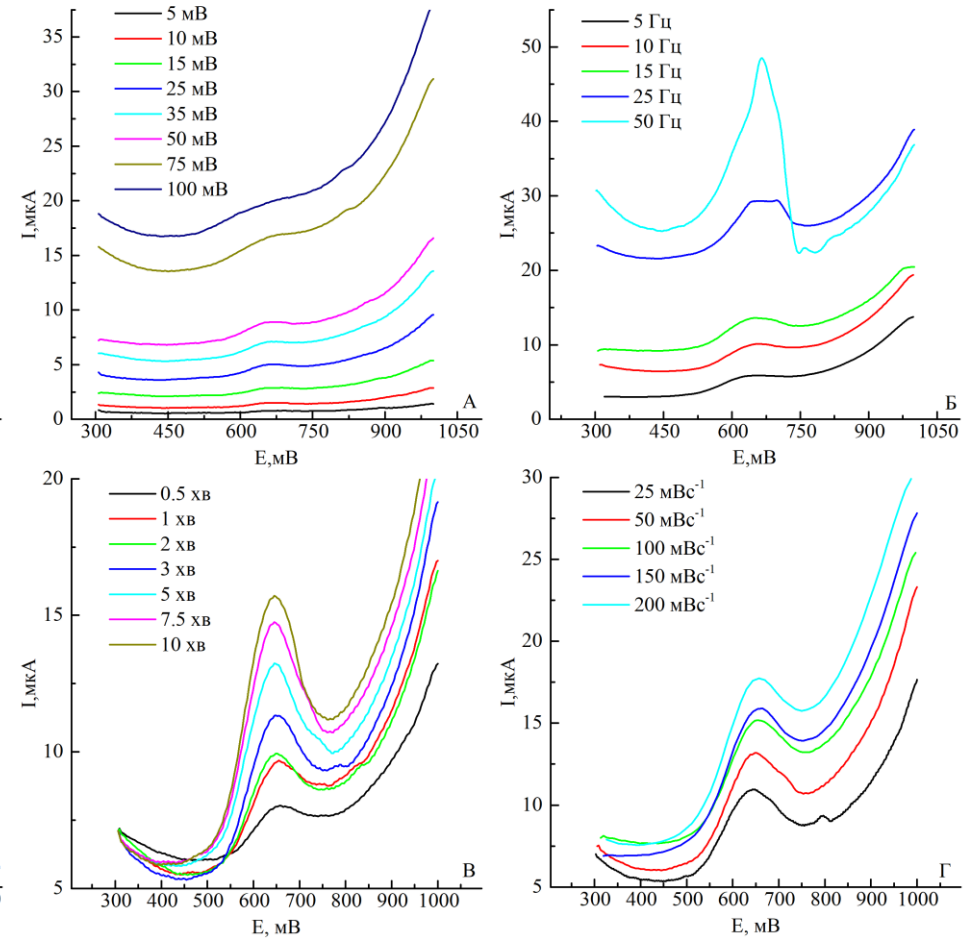
**Рис. 4.9.** Квадратно-хвильові вольтамперограми 1 мкМ розчину Жовтий «захід сонця» на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД при (А) різній амплітуді коливання, (Б) частоті коливання, (В) часу накопичення, (Г) швидкості розгортки потенціалу.



**Рис. 4.10.** Квадратно-хвильові вольтамперограми 1 мкМ розчину Понсо 4R на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД при (А) різній амплітуді коливання, (Б) частоті коливання, (В) часу накопичення, (Г) швидкості розгортки потенціалу.



**Рис. 4.11.** Квадратно-хвильові вольтамперограми 1 мкМ розчину Спеціальний червоний АГ на поверхні ВПЕ/β-ЦД при (А) різній амплітуді коливання, (Б) частоті коливання, (В) часу накопичення, (Г) швидкості розгортки потенціалу.



**Рис. 4.12.** Квадратно-хвильові вольтамперограми 1 мкМ розчину Кармоазину на поверхні ВПЕ/β-ЦД при (А) різній амплітуді коливання, (Б) частоті коливання, (В) часу накопичення, (Г) швидкості розгортки потенціалу.

### 4.2.3. Дослідження стабільності сенсору

Здатність сенсора давати стабільний сигнал у короткому та довгому часовому інтервалі є одним з головних його характеристик відтворюваності та надійності. Для перевірки стабільності сенсора у короткий проміжок часу проводили вимірювання струму окиснення харчового барвника у його 1 мкМ розчині впродовж 5 разів. Перед кожним наступним вимірюванням поверхню сенсора оновлювали. Отримані результати представлені у табл. 4.2.

Таблиця 4.2

#### Перевірка стабільності ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у короткий проміжок часу при визначенні харчових азобарвників

Вимірювання	Струм окиснення, мкА				
	ЖЗС	КАН	ТАР	П4R	СЧАГ
1	7.0	5.3	5.5	7.5	7.5
2	7.5	5.4	5	7.5	7
3	6.8	5.2	5.3	7.3	7.8
4	6.7	5.8	5.8	8.1	7.3
5	7.5	5.0	5.3	8.3	7.9
Середнє значення, мкА	7.1	5.3	5.4	7.7	7.5
Стандартне відхилення, мкА	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
Відносне стандартне відхилення, %	6.3	6.4	5.5	5.5	4.9

Для перевірки стабільності сенсора у довгий проміжок часу проводили вимірювання струму окиснення харчового барвника у його 1 мкМ розчині впродовж 15 діб. Перед кожним вимірюванням поверхню сенсора оновлювали. ВПЕ/ $\beta$ -ЦД між вимірюванням зберігали при кімнатній температурі ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), а поверхню сенсора щільно закривали шматочком алюмінієвої фольги. Отримані результати представлені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

**Перевірка стабільності ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у довгий проміжок часу при визначенні харчових азобарвників**

День	Струм окиснення, мкА				
	ЖЗС	КАН	ТАР	П4R	СЧАГ
1	6.8	5.4	5.8	7.4	7.3
3	7.2	5.3	6.3	8.3	7.3
5	7.3	5.1	5.4	8.2	7.1
7	6.5	5.8	5.3	8	6.8
9	6.3	6.0	6.2	7	6.8
11	6.4	4.9	5.3	7.3	8.3
13	7.8	5.1	5.8	7.5	8
15	7.3	5.4	5.3	7.6	7.5
Середнє значення, мкА	7.0	5.4	5.7	7.7	7.4
Стандартне відхилення, мкА	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
Відносне стандартне відхилення, %	7.7	6.9	7.3	6.0	7.3

Аналіз даних, наведених в табл. 4.2 та табл. 4.3. дозволяє констатувати, що розроблений на основі ВПЕ/ $\beta$ -ЦД сенсор має задовільну відтворюваність як за короткий проміжок часу, так і при довготривалому використанні.

Оскільки при формуванні аналітичного сигналу розробленого сенсору, одним з ключових факторів є сорбція барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД, постає питання щодо можливості його повторного використання без механічного оновлення поверхні. Під час дослідження редокс-поведінки барвників при варіюванні рН електролізу було зазначено, (рис. 3.2-3.6), що на другому циклі розгортки відповідний пік окиснення барвника повністю відсутній. Останнє відкриває можливість використовувати одну і ту саму поверхню сенсора декілька разів без спотворення відтворюваності результатів. Результати перевірки можливості використання ВПЕ/ $\beta$ -ЦД декілька разів без механічного оновлення поверхні представлені у табл.4.4.

Таблиця 4.4

**Перевірка стабільності ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у довгий проміжок часу при визначенні харчових азобарвників**

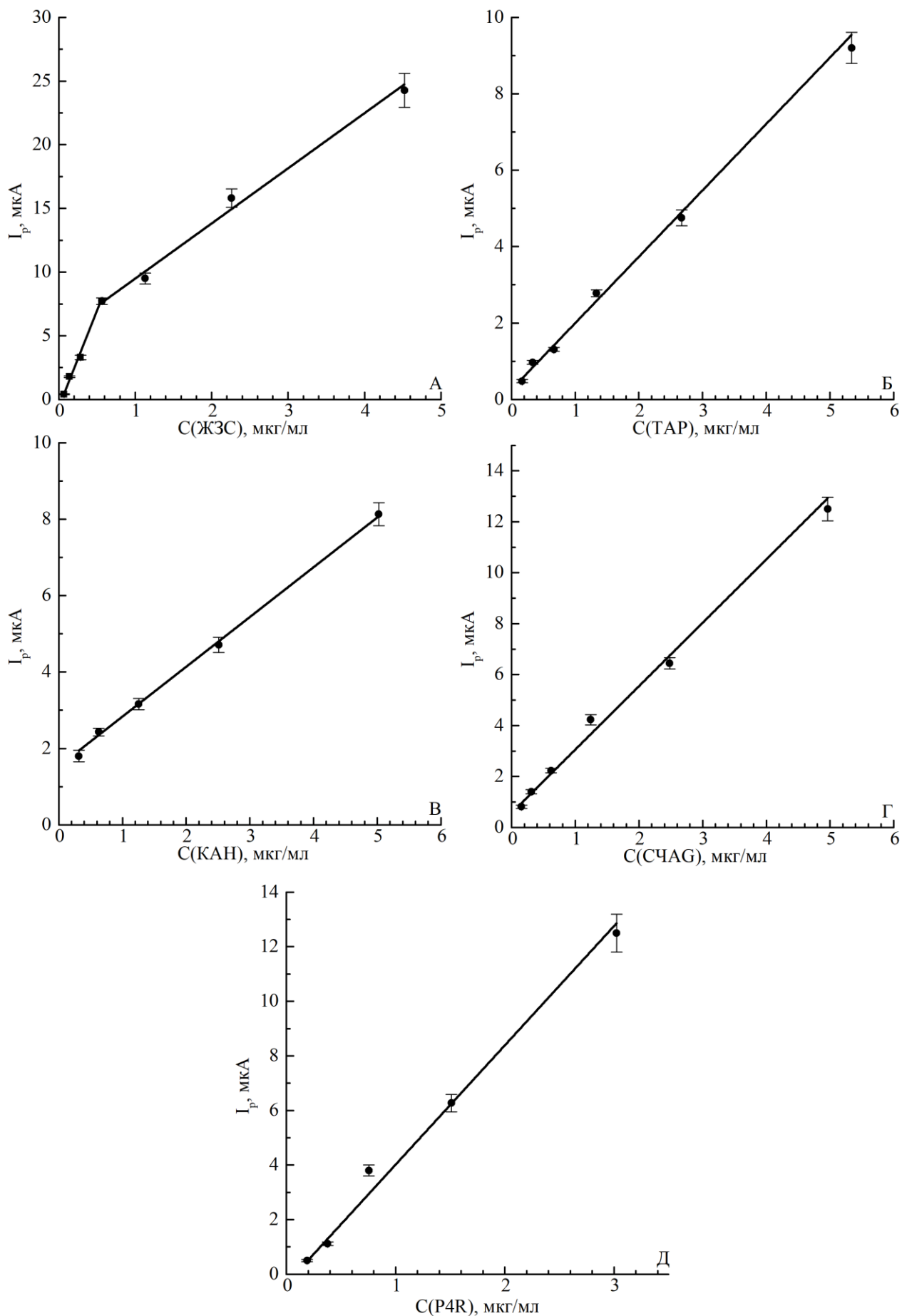
Вимірювання	Сигнал струму окиснення, %				
	ЖЗС	КАН	ТАР	П4R	СЧАГ
1	100	100	100	100	100
2	110	104	109	101	105
3	107	96	100	98	101
4	95	98	98	95	101
5	95	94	95	96	97
6	87	85	90	90	90
7	85	83	83	88	84

Як можна бачити із табл. 4.4 аналітичний сигнал упродовж 5 вимірювань зменшуються на 5%. При подальших вимірюваннях струм окиснення барвників починає поступово зменшуватись, що може бути пов'язано з ефектом «втоми» поверхні сенсора. Таким чином, можна стверджувати, що на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД є можливість проводити до 5 вимірювань без механічного оновлення поверхні електрода, яка надає змогу проводити серію вимірювань за методом добавок на одній не оновлюваній поверхні сенсора.

### **4.3. Метрологічні характеристики сенсора ВПЕ/ $\beta$ -ЦД для визначення харчових азобарвників**

Відповідно до настанови [28] при проведенні валідації аналітичних методик можна виділити наступні метрологічні характеристики: діапазон лінійності калібрувальної кривої, межі виявлення (LOD) та визначення (LOQ), відтворюваність (RSD, %), коефіцієнт повернення (Recovery, %) та відносний зсув (bias, %).

Для встановлення лінійності були побудовані калібрувальні криві (рис. 4.13) для визначення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у діапазоні їх концентрацій від 0.25 до 6 мкг/мл. Відповідно до [28,29] лінійність у вибраному діапазоні доказували за тестом Фішера для лінійної та квадратичної апроксимації отриманих даних (табл. 4.5).



**Рис. 4.13.** Градувальні графіки визначення (А) Жовтий «захід сонця», (Б) Тартразин, (В) Кармоазин, (Г) Спеціальний Червоний АГ, (Д) Понсо 4R на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.



Таблиця 4.5

**Рівняння градувальних графіків визначення харчових барвників на  
ВПЕ/β-ЦД та тест перевірки її лінійності**

Барвник	Діапазон концентрації, мкг/мл	Рівняння калібрувальної кривої	R <sup>2</sup>	SD <sub>x</sub>	SD <sub>x2</sub>	F	F <sub>крит</sub>
ЖЗС	0.57-0.07	I <sub>p</sub> =14.45C-0.53	0.9949	0.28	0.36	1.71	6.59
	4.50-0.57	I <sub>p</sub> =4.26C+5.29	0.9926	0.79	0.86	1.20	6.59
КАН	5.00-0.30	I <sub>p</sub> =1.32C+1.48	0.9988	0.10	0.12	1.43	6.59
ТАР	5.30-0.17	I <sub>p</sub> =1.69C+0.25	0.9973	0.15	0.17	1.18	6.59
П4R	3.00-0.19	I <sub>p</sub> =4.03C+0.02	0.9951	0.54	0.50	1.17	6.59
СЧАГ	5.00-0.16	I <sub>p</sub> =1.18C+0.73	0.9955	0.33	0.36	1.19	6.59

R<sup>2</sup>- коефіцієнт детермінації лінійної апроксимації, %; SD<sub>x</sub>- стандартне відхилення лінійної апроксимації, мкг/мл; SD<sub>x2</sub> - стандартне відхилення квадратичної апроксимації, мкг/мл; F - розрахунковий коефіцієнт Фішера; F<sub>крит</sub> - критичне значення критерію Фішера при α=0.05, f<sub>1</sub>=3, f<sub>2</sub>=4.

Як можна побачити з таблиці 4.5, для усіх барвників розрахункове значення критерія Фішера менше за критичне, отже можна зробити висновок що калібрувальна крива лінійна в діапазоні обраних концентрацій барвників.

Для визначення граничної концентрації визначення та виявлення відповідно до [28] було проведено 10 повторюваних вимірювань найнижчої концентрації барвника (відповідно до калібрувальної кривої) на ВПЕ/β-ЦД (табл. 4.6). Для розрахунку LOD та LOQ були використані наступні рівняння [28]:

$$\text{LOD}=3\text{SD} \quad (4.3)$$

$$\text{LOQ}=10\text{SD}, \quad (4.4)$$

де SD - стандартне відхилення значення найнижчої концентрації барвника в умовах відтворюваності.

Результати розрахунків узагальнено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

**Значення межі виявлення (LOD) та визначення (LOQ) харчових азобарвників на ВПЕ/β-ЦД**

Барвник	Середнє значення, нг/мл	Стандартне відхилення, нг/мл	LOD, нг/мл	LOQ, нг/мл
ЖЗС	67.9	14.0	42	140
КАН	288.0	33.7	101	337
ТАР	166.6	20.0	60	200
П4R	193.8	34.0	102	340
СЧАГ	156.8	20.0	60	200

Для встановлення відтворюваності, коефіцієнта повернення та відносного зсуву відповідно до [28] проведено визначення барвників на трьох рівнях концентрації у матриці, яка моделює реальний об'єкт визначення. У даному випадку в якості такої матриці була обрана комерційно доступна солодка газована вода, яка не містить у своєму складі барвників. Результати відповідних розрахунків представлені у табл.4.6.

Таблиця 4.6

**Результати визначення відтворюваності (RSD,%), коефіцієнта повернення та відносного зсуву (bias, %) харчових азобарвників у зразку солодкої води на ВПЕ/β-ЦД**

Барвник	Введено, мкг/мл	Знайдено, мкг/мл	Повернення, %	RSD, %	bias, %
Жовтий «Захід сонця» (E110)	5.0	4.78 ± 0.75	96	6.3	-4
	2.5	2.41 ± 0.43	96	7.1	-4
	0.5	0.46 ± 0.09	92	7.8	-8
Кармоазин (E122)	5.0	4.70 ± 0.84	94	7.2	-6
	2.5	2.30 ± 0.49	92	8.6	-8
	0.5	0.44 ± 0.11	89	10.5	-11
Понсо 4R (E124)	3.0	3.20 ± 0.43	94	5.4	-6
	1.5	1.45 ± 0.26	94	7.3	-6
	0.5	0.45 ± 0.09	106	8.1	+6
Спеціальний червоний AG (E129)	5.0	4.71 ± 0.73	94	6.2	-6
	2.5	2.71 ± 0.48	108	7.2	+8
	0.5	0.47 ± 0.10	93	8.3	-7
Тартразин (E102)	6.0	4.60 ± 0.66	92	5.8	-8
	2.5	2.20 ± 0.42	90	7.6	-10
	0.5	0.43 ± 0.09	95	8.9	-5

Узагальнюючи отримані дані, найбільш значущі метрологічні характеристики визначення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД наведено у табл. 4.7.

Таблиця 4.7

**Узагальнені метрологічні характеристики визначення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД**

Барвник	Діапазон лінійності, мкг/мл	LOD, нг/мл	LOQ, нг/мл	Повернення, %	Відносний зсув, %	RSD, %
ЖЗС	4.50-0.57 та 0.57-0.07	42	140	96	-4	7.1
КАН	5.00-0.30	101	337	93	-7	8.8
ТАР	5.30-0.17	60	200	93	-7	7.4
П4R	3.00-0.19	102	340	96	-4	6.9
СЧАГ	5.00-0.16	60	200	94	-6	7.2

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Запропоновано модифікацію інверсійно-адсорбційної вольтамперометрії, що дозволяє проводити аналіз з використанням 10 мкл розчину, тим самим скоротивши кількість хімічних відходів, витрат на аналітичні стандарти, та собівартість проведення визначення.
2. Оптимізовані умови вольтамперометричного з квадратно-хвильовою розгорткою визначення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД:  $pH_{\text{адс.}}$  – 2 (для усіх барвників);  $pH_{\text{елект.}}$  7 (ЖЗС, ТАР, СЧАГ, П4R) та  $pH_{\text{елект.}}$  3 (КАН);  $\Delta E$  – 50 мВ (ЖЗС, КАН, СЧАГ) та  $\Delta E$  35 мВ (П4R, ТАР);  $f$  – 15 Гц (для усіх барвників);  $t_{\text{адс.}}$  – 5 хв (для усіх барвників).
3. Встановлено, що розроблений сенсор має задовільну відтворюваність при короткочасовому ( $RSD = 5.7 \%$ ) та тривалому ( $RSD = 7.0 \%$ ) використанні. Показано, що ВПЕ/ $\beta$ -ЦД можна використовувати після двох тижнів з дня виготовлення. Виявлено, що ВПЕ/ $\beta$ -ЦД можна використовувати до 5 разів без механічного оновлення поверхні електрода, а тільки регенеруючи його у буферному розчині між вимірюваннями.
4. За оптимальних умов визначення харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД проведено валідаційний експеримент та встановлено основні метрологічні характеристики сенсору: діапазон лінійності (ЖЗС: 4.5-0.57 мкг/мл та 0.57-0.07 мкг/мл; КАН: 5.00-0.3 мкг/мл; ТАР: 5.30-0.17 мкг/мл; П4R: 3.00-0.19 мкг/мл; СЧАГ: 5.00-0.16 мкг/мл;), межа виявлення (ЖЗС: 42 нг/мл; КАН: 101 нг/мл; ТАР: 60 нг/мл; П4R: 102 нг/мл; СЧАГ: 60 нг/мл;), межа визначення (ЖЗС: 140 нг/мл; КАН: 337 нг/мл; ТАР: 200 нг/мл; П4R: 340 нг/мл; СЧАГ: 200 нг/мл;), відтворюваність (ЖЗС: 7.1 %; КАН: 8.8 %; ТАР: 7.4 %; П4R: 6.9 %; СЧАГ: 7.2 %;), коефіцієнт повернення (ЖЗС: 96 %; КАН: 93 %; ТАР: 93 %; П4R: 96 %; СЧАГ: 94 %;) та відносний зсув (ЖЗС: -4 %; КАН: -7 %; ТАР: -7 %; П4R: -4 %; СЧАГ: -6 %;).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] K. Vytras, I. Švancara, K. Kalcher, та A. Walcarius, *Electroanalysis With Carbon Paste Electrodes* (2012).
- [2] M. E. Rice, Z. Galus, and R. N. Adams, *Graphite Paste Electrodes. Effects of Paste Composition and Surface States on Electron-Transfer Rates*, *J. Electroanal. Chem.* **143**, 89 (1983).
- [3] T. Mikysek, I. Švancara, K. Kalcher, M. Bartoš, K. Vytras, and J. Ludvík, *New Approaches to the Characterization of Carbon Paste Electrodes Using the Ohmic Resistance Effect and Qualitative Carbon Paste Indexes*, *Anal. Chem.* **81**, 6327 (2009).
- [4] I. Švancara and K. Schachl, *The Testing of Unmodified Carbon Paste Electrodes*, *Chem. List.* **93**, 498 (1999).
- [5] K. Pliuta, A. Chebotarev, A. Pliuta, and D. Snigur, *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*, *Electroanalysis* **33**, 987 (2021).
- [6] A. N. Chebotarev, K. V. Pliuta, and D. V. Snigur, *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*, *ChemistrySelect* **5**, 3688 (2020).
- [7] F. Zhang, S. Gu, Y. Ding, Z. Zhang, and L. Li, *A Novel Sensor Based on Electropolymerization of  $\beta$ -Cyclodextrin and l-Arginine on Carbon Paste Electrode for Determination of Fluoroquinolones*, *Anal. Chim. Acta* **770**, 53 (2013).
- [8] Z. Jiang, G. Li, and M. Zhang, *Electrochemical Sensor Based on Electro-Polymerization of  $\beta$ -Cyclodextrin and Reduced-Graphene Oxide on Glassy Carbon Electrode for Determination of Gatifloxacin*, *Sensors Actuators, B Chem.* **228**, 59 (2016).
- [9] A. Hernández-Jiménez, G. Roa-Morales, H. Reyes-Pérez, P. Balderas-Hernández, C. E. Barrera-Díaz, and M. Bernabé-Pineda, *Voltammetric Determination of Metronidazole Using a Sensor Based on Electropolymerization of  $\alpha$ -Cyclodextrin over a Carbon Paste Electrode*, *Electroanalysis* **28**, 704 (2016).
- [10] Q. Qin, X. Bai, and Z. Hua, *Electropolymerization of a Conductive  $\beta$ -Cyclodextrin*

- Polymer on Reduced Graphene Oxide Modified Screen-Printed Electrode for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid*, J. Electroanal. Chem. **782**, 50 (2016).
- [11] R. S. Nicholson and I. Shain, *Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*, Anal. Chem. **36**, 706 (1964).
- [12] B. Allen and F. Larry, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, Vol. 677 (2004).
- [13] Y. Li, Y. Li, L. Jia, Y. Li, Y. Wang, P. Zhang, and X. Liu, *A Simple Sensor Based on 1-Butylpyridinium Hexafluorophosphate@glassy Carbon Microspheres Composites for the Quantitative Analysis of Azo Dyes*, J. Iran. Chem. Soc. (2021).
- [14] A. Hayat and J. L. Marty, *Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring*, Sensors **14**, 10432 (2014).
- [15] M. Díaz-González, C. Fernández-Sánchez, and A. Costa-García, *Comparative Voltammetric Behavior of Indigo Carmine at Screenprinted Carbon Electrodes*, Electroanalysis **14**, 665 (2002).
- [16] P. Pasakon, J. P. Mensing, D. Phokaratkul, C. Karuwan, T. Lomas, A. Wisitsoraat, and A. Tuantranont, *A High-Performance, Disposable Screen-Printed Carbon Electrode Modified with Multi-Walled Carbon Nanotubes/Graphene for Ultratrace Level Electrochemical Sensors*, J. Appl. Electrochem. **49**, 217 (2019).
- [17] J. Sripirom, W. C. Sim, P. Khunkaewla, W. Suginta, and A. Schulte, *Simple and Economical Analytical Voltammetry in 15 Ml Volumes: Paracetamol Voltammetry in Blood Serum as a Working Example*, Anal. Chem. **90**, 10105 (2018).
- [18] R. Kalvoda, *Review of Adsorptive Stripping Voltammetry - Assessment and Prospects*, Fresenius. J. Anal. Chem. **349**, 565 (1994).
- [19] M. Usman, A. Ahmed, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, and H. Cong, *Simultaneous Adsorption of Heavy Metals and Organic Dyes by  $\beta$ -Cyclodextrin-Chitosan Based Cross-Linked Adsorbent*, Carbohydr. Polym. **255**, 117486 (2021).
- [20] Y. Wu, Z. Jia, C. Bo, and X. Dai, *Preparation of Magnetic  $\beta$ -Cyclodextrin Ionic Liquid Composite Material with Different Ionic Liquid Functional Group*

- Substitution Contents and Evaluation of Adsorption Performance for Anionic Dyes*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **614**, 126147 (2021).
- [21] E. Yilmaz, S. Memon, and M. Yilmaz, *Removal of Direct Azo Dyes and Aromatic Amines from Aqueous Solutions Using Two  $\beta$ -Cyclodextrin-Based Polymers*, J. Hazard. Mater. **174**, 592 (2010).
- [22] Y. Jiang, B. Liu, J. Xu, K. Pan, H. Hou, J. Hu, and J. Yang, *Cross-Linked Chitosan/ $\beta$ -Cyclodextrin Composite for Selective Removal of Methyl Orange: Adsorption Performance and Mechanism*, Carbohydr. Polym. **182**, 106 (2018).
- [23] R. Li, Z. T. Jiang, and Y. H. Liu, *Direct Solid-Phase Spectrophotometric Determination of Tartrazine in Soft Drinks Using  $\beta$ -Cyclodextrin Polymer as Support*, J. Food Drug Anal. **16**, 91 (2008).
- [24] N. Li and X. M. Lei, *Adsorption of Ponceau 4R from Aqueous Solutions by Polyamidoamine- Cyclodextrin Crosslinked Copolymer*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. **74**, 167 (2012).
- [25] G. M. D. Ferreira, G. M. D. Ferreira, M. C. Hespanhol, J. de Paula Rezende, A. C. dos Santos Pires, L. V. A. Gurgel, and L. H. M. da Silva, *Adsorption of Red Azo Dyes on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Activated Carbon: A Thermodynamic Study*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **529**, 531 (2017).
- [26] K. Bevziuk, A. Chebotarev, D. Snigur, Y. Bazel, M. Fizer, and V. Sidey, *Spectrophotometric and Theoretical Studies of the Protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R*, J. Mol. Struct. **1144**, 216 (2017).
- [27] D. V. Snigur, A. N. Chebotarev, and K. V. Bevziuk, *Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry*, J. Appl. Spectrosc. **85**, 21 (2018).
- [28] Eurachem, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (2014).
- [29] P. C. Meier and R. E. Zünd, *Statistical Methods in Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, London, 2005).

## РОЗДІЛ 5

**ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВИХ АЗОБАРВНИКІВ У ПРОДУКТАХ  
ХАРЧУВАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВОГО ЕЛЕКТРОДА,  
МОДИФІКОВАНОГО  $\beta$ -ЦИДКОДЕКСТРИНОМ**

**5.1. Перелік реальних об'єктів**

Харчові азобарвники широко використовуються при виробництві різноманітних продуктів харчування. В Україні використання харчових добавок встановлює наказ Міністерства охорони здоров'я України № 222 від 23.07.1996 р, [1]. У таблиці 5.1 представлено перелік продуктів харчування та відповідний максимально допустимий рівень (МДР) використання харчових азобарвників.

Таблиця 5.1

**Перелік харчових продуктів та відповідний максимально допустимий  
рівень вмісту харчових азобарвників**

Харчовий продукт	МДР, мг/кг або мг/л				
	ТАР	ЖЗС	КАН	П4R	СЧАГ
Безалкогольні ароматизовані напої	100	50	50	50	100
Зацукровані фрукти та овочі, пресерви з червоних фруктів	-	200	200	200	-
Прикраси та покриття	-	500	500	500	-
Бісквіти, торти, вафлі та інші кондитерські вироби	-	50	50	50	-
Їстівні цукрові глазури; Десерти, включаючи ароматизовані молочні продукти	-	50	50	50	-
Морозиво	-	30	30	30	-
Ароматизований плавлений сир	-	100	100	100	-
Соуси, спеції, приправи	-	500	500	500	-
Гірчиця	-	300	300	300	-
Рибний паштет та паштет з ракоподібних, копчена риба	-	100	100	100	-
Бланшовані ракоподібні	-	250	250	250	-
Рибна ікра	-	300	300	300	-
Сухі сніданки	-	100-200	100-200	100-200	-
Їстівні оболонки сирів	-	*	*	*	-
Супи-концентрати	-	50	50	50	-
Спиртні напої, включаючи ті, що містять менше 15% алкоголю	-	200	200	200	-

\* У необхідній кількості



В цілому, використання харчових барвників може бути пов'язано з метою надання яскравого, стійкого та незвичного кольору для привернення уваги споживачів. З іншого боку використання харчових барвників може бути пов'язано з фальсифікацією продукції (наприклад, деякі алкогольні вироби), чи надання продукту більш свіжого та апетитного вигляду (наприклад, сири, ковбаси тощо). Вибір кола об'єктів аналізу має першочергове значення. Саме комбінація властивостей об'єктів аналізу, насамперед наявність та кількість заважаючих речовин, їх природа походження (штучні чи отримані шляхом переробки природної сировини) і на сам кінець допустимі межі вмісту аналіту, формують подальші вимоги до розроблення методики визначення.

Розроблена методика визначення харчових азобарвників за допомогою ВПЕ/ $\beta$ -ЦД була апробована на ряді комерційно доступних продуктів харчування. Усі зразки були придбано у місцевих магазинах, та мали як один, так і декілька харчових барвників у своєму складі. Обрані зразки були поділені на 5 категорій: газовані та негазовані солодкі напої (А), сік (В), желейні цукерки (С), слабоалкогольні сильногазовані напої (D) та енергетичні напої (Е) (табл. 5.2).

Гранатовий сік (В1) не містив харчових барвників та був обраний з міркуванням апробації використання розробленого сенсора для контролю фальсифікації харчового продукту.

Таблиця 5.2

**Перелік зразків, які використовували для апробації визначення харчових азобарвників за допомогою ВПЕ/β-ЦД**

Код зразка	Назва продукту	Категорія	Присутність барвників, які зазначенні виробником
A1	Лимонад «Тархун» ТМ Geonatura	Солодка вода, газована	ТАР, ДС, ЦК IV
A2	Magic fruit "Basil seed drink with blueberry flavor"	Солодка вода, негазована	СЧАГ, ДС
A3	"Mirinda" зі смаком апельсину	Солодка вода, газована	ЖЗС
A4	Бон Буассон «Тархун»	Солодка вода, газована	ТАР
B1	Гранатовий сік Квант ТМ	Сік	-
C1	Fini «Galaxy mix»	Желейні цукерки	КР, ТАР, СЧАГ, КАР, ДС, ЦК IV
C2	Beauty Sweeties	Желейні цукерки	ЖЗС, ТАР
D1	Shake "Sexx on the beach"	Слабоалкогольний напій, сильно газований	ЖЗС
D2	Shake "Tequila Sombrero"	Слабоалкогольний напій, сильно газований	П4R
D3	Kings Bridge "Gin and Grapefruit"	Слабоалкогольний напій, сильно газований	ЦК IV, СЧАГ
D4	Revo "Cherry"	Слабоалкогольний напій, сильно газований	ЦК IV, СЧАГ
E1	Pit Bull	Енергетичний напій	КАН
E2	Black зі смаком грейпфрута	Енергетичний напій	П4R, ТАР
E3	Black зі смаком смородини	Енергетичний напій	КАН, ДС

ДС – Діамантовий синій, ЦК IV— цукровий колір IV, КР- куркумін, КАР - кармінова кислота.

## 5.2. Хроматографічне визначення

В якості референтного методу для порівняння отриманих результатів був обраних метод ВЕРХ в комбінації зі спектрофотометричним детектором. Для розділення харчових азобарвників використовували аналітичну колонку заповнену часинками силікагелю з пришитим на їх поверхню октадецилсиланом. Для налаштування хроматографічного розділення барвників була використана робота [2] з певними модифікаціями (розділ 2 пункт 2.5.4.2). Пробопідготовку зразків проводили відповідно до [3,4] з незначними змінами (розділ 2 пункт 2.5.4.2). Усі зразки зазначенні у табл. 5.2 було проаналізовано у трьох повтореннях. На основі отриманих даних було розраховано середнє значення вмісту барвника у зразку ( $\bar{X}$ ), стандартне відхилення (s) та довірчий інтервал ( $\Delta X$ ). Приклади хроматограми стандартної суміші барвників, а також деяких хроматограм аналізованих зразків представлено на рис. 5.1.

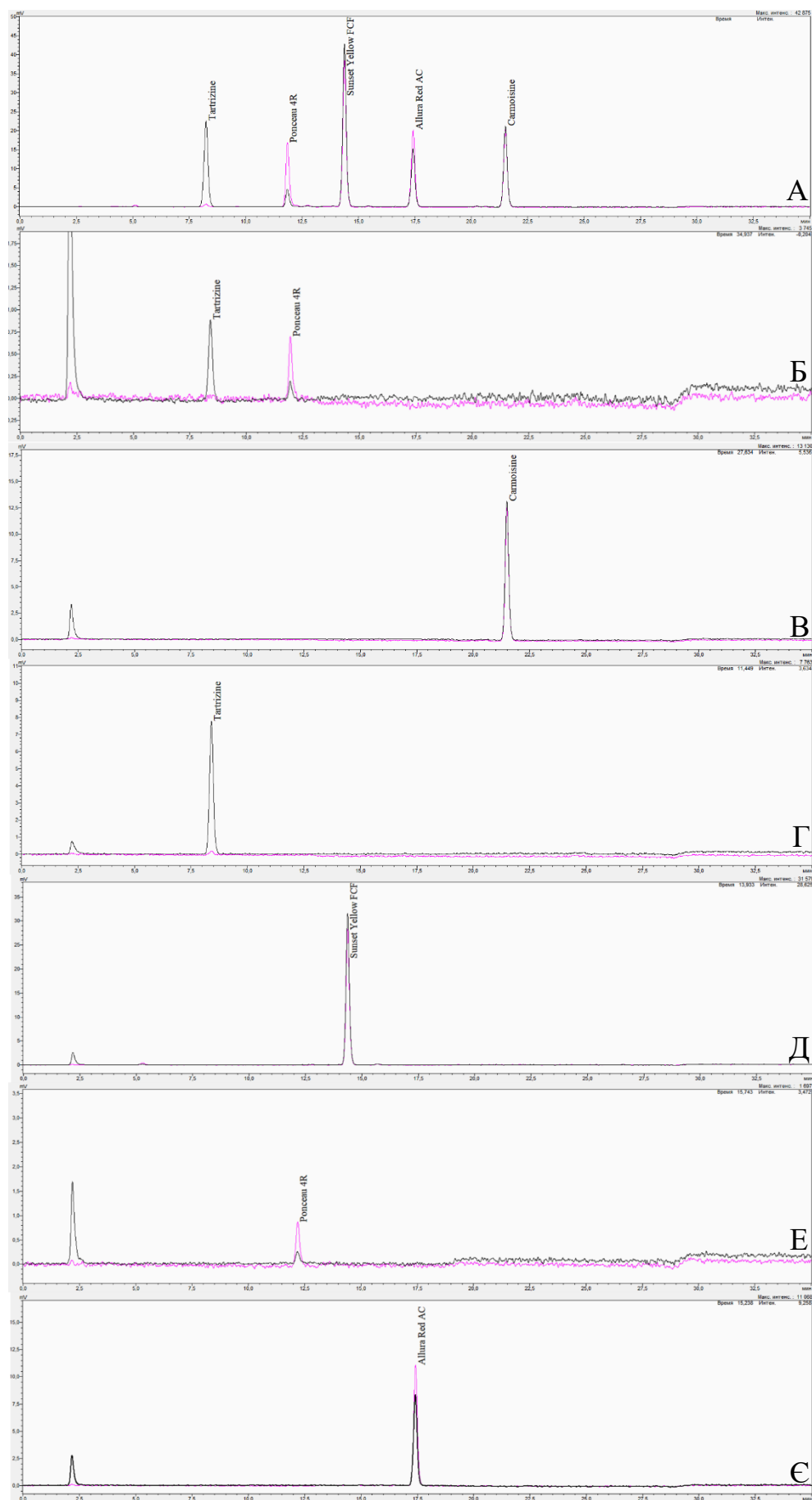
## 5.3. Вольтамперометричне визначення

Вольтамперометричне визначення проводили в оптимальних умовах, які були встановлені раніше (розділ 4). Для розрахунку кількості барвника у зразку використовували метод добавок [5–10]. Для кожного зразка робили дві добавки, та будували графік залежності сили струму окиснення від кількості доданого барвника ( $I_p = f(C_{\text{добавки}})$ ). Отримане значення тангенсу куту нахилу ( $\text{tg}\alpha$ ) використовували для визначення концентрації барвника у зразку відповідно до формули:

$$C_{(\text{барвника})} = \frac{I_{p(0)}}{\text{tg}\alpha} \cdot F, \quad (5.1)$$

де  $C_{(\text{барвника})}$ , концентрація барвника у зразку, мкг/мл;  $I_{p(0)}$  - сила струму окиснення у аналізованому зразку, F- фактор розведення.

Усі вольтамперометричні визначення проводили при трьох повтореннях. На основі отриманих даних розраховували середнє значення вмісту барвника у зразку ( $\bar{X}$ ), стандартне відхилення (s) та довірчий інтервал ( $\Delta X$ ). Вибрані приклади вольтамперограм одержаних за допомогою ВПЕ/β-ЦД представлено на рис. 5.2.



**Рис. 5.1.** Приклади хроматограм (А) стандартної суміші барвників з концентрацією 5 мкг/мл, (Б) зразка E2 (В) зразка E3 (Г) зразка A4 (Д) зразка D1 (Е) зразка D2 (Є) зразка D4.

#### 5.4. Статистичне порівняння отриманих результатів

Для порівняння отриманих результатів між двома аналітичними методами було використано такі статистичні підходи як t-тест Стьюдента та t-тест Уелча [11,12].

Перш за все було проведено перевірку на однорідність дисперсій двох методів. Для цього було використано тест Фішера [13]:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}; \quad F \leq F_{кр}(\alpha, f_1, f_2), \quad (5.2)$$

де  $s_1^2$  та  $s_2^2$  дисперсії - порівняних методів, при чому  $SD_1^2 > SD_2^2$ ,  $F_{кр}(\alpha, f_1, f_2)$ , критичне значення критерію Фішера при  $\alpha$  рівні значущості, та ступені свободи  $f_1$  та  $f_2$ .

Дисперсії двох методів вважають однорідними, якщо розрахункове значення критерію Фішера менше за відповідне критичне значення (рівняння 5.2).

Якщо відповідно до результатів тесту Фішера дисперсії двох аналітичних методів можна признати однорідними, то отримані значення визначення за цими методами порівнювали t-тестом Стьюдента [12]:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}; \quad t \leq t_{кр}(\alpha, f), \quad (5.3)$$

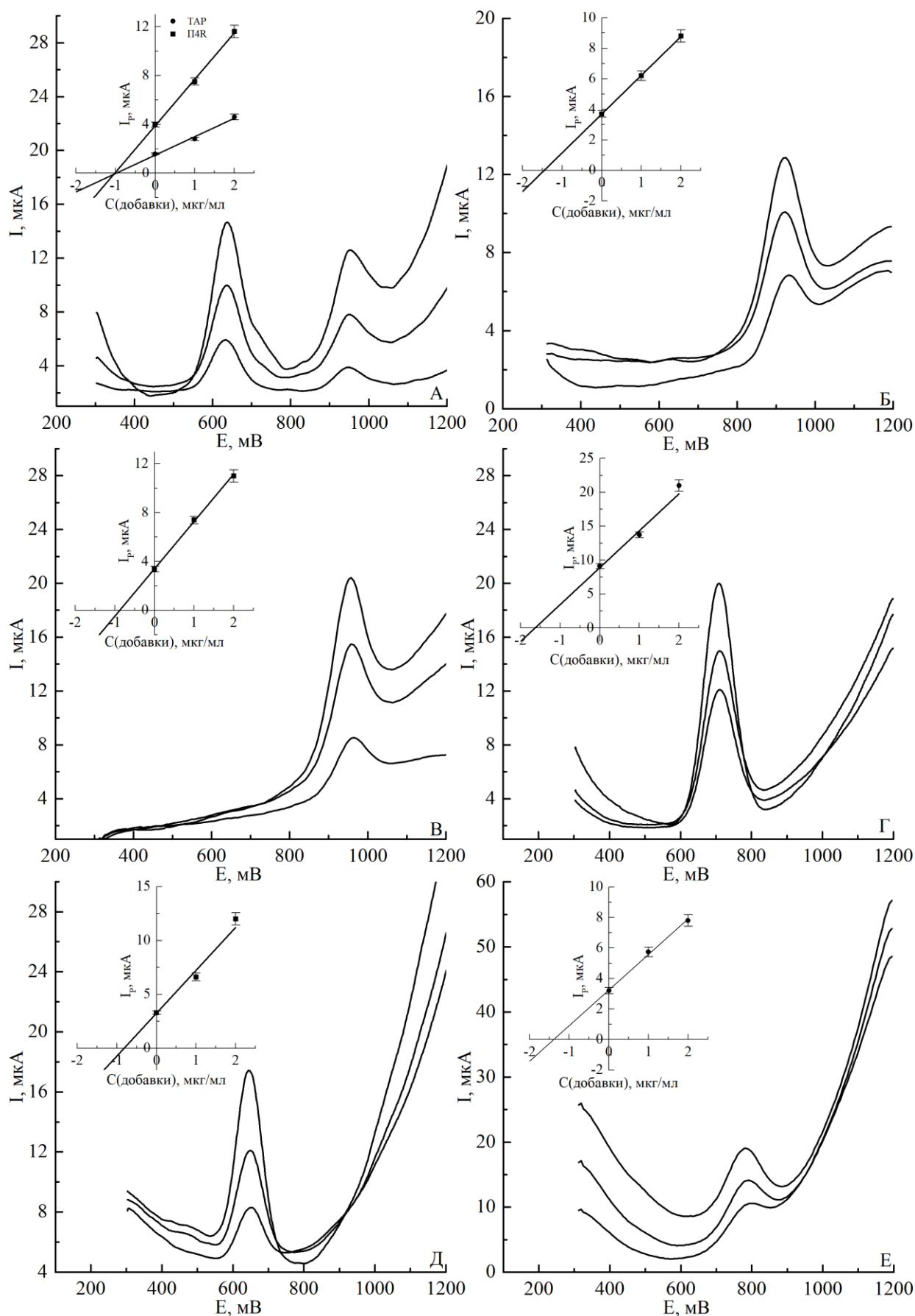
де  $\bar{X}_1$  та  $\bar{X}_2$  середнє значення отримане за обома методами,  $S_p$  – об'єднане стандарте відхилення,  $n_1$  та  $n_2$  – кількість вимірювань для метода 1 та метода 2,  $t_{кр}(\alpha, f)$  – критичне значення критерію Стьюдента при  $\alpha$  рівні значущості, та ступені свободи  $f$ .

Об'єднане стандарте відхилення розраховували відповідно до:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_{X_1}^2 + (n_2 - 1)s_{X_2}^2}{n_1 + n_2 - 2}}, \quad (5.4)$$

а ступінь свободи  $f$ :

$$f = n_1 + n_2 - 2 \quad (5.5)$$



**Рис. 5.2.** КХВ визначення азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД у (А) зразку E2 (Б) зразку E3 (В) зразку E4 (Г) зразку D1 (Д) зразку D2 (Е) зразку D4.

У випадку коли розрахункове значення тесту Фішера більше за критичне значення, та дисперсії двох методів не можна признати однорідними для порівняння значень двох середніх використовували t-тест Уелча [11]:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{s_{\bar{X}_1}^2 + s_{\bar{X}_2}^2}}; t \leq t_{кр}(\alpha, f), \quad (5.6)$$

де  $\bar{X}_1$  та  $\bar{X}_2$  середнє значення отримане за обома методами,  $s_{\bar{X}_1}$ ,  $s_{\bar{X}_2}$  стандарте відхилення середніх значень отриманих за методом 1 та методом 2,  $t_{кр}(\alpha, f)$  – критичне значення критерію Уелча при  $\alpha$  рівні значущості, та ступені свободи  $f$ .

Ступінь свободи розраховували відповідно до рівняння Уелча–Саттертуейта [11]:

$$f \approx \frac{\left( \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)}} \quad (5.7)$$

Результати визначення харчових барвників двома методами, та відповідні розраховані критерії представлені у табл. 5.3.

Як можна бачити з табл. 5.3 при проведені тесту Фішера тільки для зразків соку (В1) та желейний цукерок (С1, С2) розрахункове значення критерію більше за критичне. Таким чином, визначення барвників на ВПЕ/β-ЦД на решті обраних матриць дає похибку порівнянню з похибкою визначення за методу ВЕРХ. Для матриць В1, С1 та С2 визначення за допомогою ВПЕ/β-ЦД дає більшу похибку в порівнянні з методом ВЕРХ, що можна пояснити більшим впливом компонентів цих матриць.

Відповідно до результатів t-тесту для всіх зразків розрахункове значення t-статистики менше за  $t_{кр}$ . Це вказує на те, що результати, отримані за допомогою методу ВЕРХ, та за допомогою ВПЕ/β-ЦД не мають статистичних відмінностей, а отже можуть бути віднесені до однієї сукупності.

Таблиця 5.3

Результати визначення харчових барвників у продуктах харчування за допомогою ВЕРХ та ВПЕ/β-ЦД ( $\alpha=0.05$ ,  $n_1=3$ ,  $n_2=3$ )

Код зразка	Барвник	$\bar{X}_{ВПЕ/\beta-ЦД} \pm \Delta X_{ВПЕ/\beta-ЦД}$ , мг/л (мг/кг)	$\bar{X}_{ВЕРХ} \pm \Delta X_{ВЕРХ}$ , мг/л (мг/кг)	$S_{ВПЕ/\beta-ЦД}$ , мг/л (мг/кг)	$S_{ВЕРХ}$ , мг/л (мг/кг)	F	$F_{кр}$	t	$t_{кр}$
A1	ТАР	6.75 ± 1.19	6.92 ± 1.01	0.5	0.41	1.38	19.00	0.66	2.78
A2	СЧАГ	6.25 ± 0.70	6.13 ± 0.46	0.3	0.18	2.34	19.00	1.52	2.78
A3	ЖЗС	31.82 ± 4.35	32.85 ± 2.61	1.8	1.05	2.77	19.00	2.14	2.78
A4	ТАР	17.41 ± 1.99	17.31 ± 1.59	0.8	0.64	1.56	19.00	0.41	2.78
B1	КАН	31.05 ± 5.01	30.00 ± 1.12	2.0	0.45	20.12	19.00	0.88	2.78
C1	ТАР	6.27 ± 1.01	6.40 ± 0.22	0.4	0.09	20.69	19.00	0.54	4.30
	СЧАГ	2.91 ± 0.51	2.80 ± 0.12	0.2	0.05	18.31	19.00	0.91	4.30
C2	ЖЗС	17.62 ± 3.50	16.80 ± 0.75	1.4	0.30	21.73	19.00	0.99	4.30
	ТАР	14.24 ± 2.69	13.70 ± 0.54	1.1	0.22	24.38	19.00	0.85	4.30
D1	ЖЗС	34.81 ± 5.62	35.67 ± 5.23	2.3	2.10	1.16	19.00	1.18	2.78
D2	П4R	1.65 ± 0.27	1.59 ± 0.15	0.1	0.06	3.18	19.00	2.01	2.78
D3	СЧАГ	2.72 ± 0.48	2.59 ± 0.35	0.2	0.14	1.84	19.00	2.30	2.78
D4	СЧАГ	26.18 ± 4.62	25.65 ± 2.04	1.9	0.82	5.13	19.00	1.11	2.78
E1	КАН	13.79 ± 2.81	14.33 ± 1.32	1.1	0.53	4.55	19.00	1.83	2.78
E2	П4R	2.20 ± 0.31	2.24 ± 0.18	0.1	0.07	2.78	19.00	1.18	2.78
	ТАР	1.92 ± 0.35	1.83 ± 0.25	0.1	0.10	1.99	19.00	2.19	2.78
E3	КАН	30.81 ± 5.28	31.62 ± 3.14	2.1	1.26	2.83	19.00	1.39	2.78

$\bar{X}_{ВПЕ/\beta-ЦД} \pm \Delta X_{ВПЕ/\beta-ЦД}$  - середнє значення та довірчий інтервал результату визначення барвників за допомогою ВПЕ/β-ЦД;  $\bar{X}_{ВЕРХ} \pm \Delta X_{ВЕРХ}$  - середнє значення та довірчий інтервал результату визначення барвників за допомогою ВЕРХ метода;  $S_{ВПЕ/\beta-ЦД}$  – стандартне відхилення для визначення за допомогою ВПЕ/β-ЦД;  $S_{ВЕРХ}$  – стандартне відхилення для визначення за ВЕРХ методом, F- розрахункове значення критерію Фішера ;  $F_{кр}$  – критичне значення критерію Фішера; t- розрахункове значення критерію Стьюдента/Уелча;  $t_{кр}$ - критичне значення критерію Стьюдента/Уелча.



## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Розроблено методики визначення харчових азобарвників за допомогою вугільно-пастового електрода, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином. Запропоновані методики були апробовані при аналізі харчових барвників (ТАР, КАН, СЧАГ, П4R, ЖЗС) у зразках газованих та негазованих солодких напоїв, соків, желейних цукерках, слабоалкогольних та енергетичних напоїв.
2. Із використанням тесту Фішера показано, що для більшості обраних зразків визначення харчових барвників за методом ВЕРХ має порівнянну похибку з визначенням цих барвників за допомогою ВПЕ/ $\beta$ -ЦД. Виключення становлять зразки соку та желейних цукерок, що можна пояснити більш складною матрицею та обумовлює збільшення похибки вольтамперометричного визначення барвників.
3. Із залученням тестів Стьюдента та Уелча встановлено, що визначена кількість барвників за допомогою ВПЕ/ $\beta$ -ЦД не має статистичних відмінностей за кількість барвників визначених за допомогою методу ВЕРХ. В цілому, можна констатувати, що розроблений сенсор на основі вугільно-пастового електрода модифікованого  $\beta$ -ЦД та відповідна вольтамперометрична методика придатні до визначення слідових кількостей синтетичних харчових азобарвників (ТАР, КАН, СЧАГ, П4R, ЖЗС), а похибка визначення не перевищує 8%.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Про затвердження санітарних правил і норм по застосуванню харчових добавок. <https://zakon.rada.gov.ua/go/z0715-96> (Листопад 14, 2022).
- [2] M. Iammarino, A. Mentana, D. Centonze, C. Palermo, M. Mangiacotti, and A. E. Chiaravalle, *Simultaneous Determination of Twelve Dyes in Meat Products: Development and Validation of an Analytical Method Based on HPLC-UV-Diode Array Detection*, *Food Chem.* **285**, 1 (2019).
- [3] B. Aşçi, Ş. Dinç Zor, and Ö. Aksu Dönmez, *Development and Validation of HPLC Method for the Simultaneous Determination of Five Food Additives and Caffeine in Soft Drinks*, *Int. J. Anal. Chem.* **2016**, (2016).
- [4] K. S. Miniotti, C. F. Sakellariou, and N. S. Thomaidis, *Determination of 13 Synthetic Food Colorants in Water-Soluble Foods by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Diode-Array Detector*, *Anal. Chim. Acta* **583**, 103 (2007).
- [5] K. Pliuta and D. Snigur, *Carbon-Paste Electrode Modified by  $\beta$ -Cyclodextrin as Sensor for Voltammetric Determination of Tartrazine and Carmoisine from One Drop*, *Anal. Sci.* **38**, 1377 (2022).
- [6] K. Pliuta and D. Snigur, *Determination of Allura Red AC with a  $\beta$ -Cyclodextrin-Modified Carbon Paste Electrode*, *ChemistrySelect* **7**, 1 (2022).
- [7] К. Плюта та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод Мофікований  $\beta$ -Циклодекстрином Як Сенсор Для Вольтамперометричного Визначення Тартразину, у XXIII Міжнародна Конференція Студентів, Аспірантів Та Молодих Вчених «Сучасні Проблеми Хімії» (Київ, 2022), с. 22.*
- [8] К. Плюта та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Кармоазину з Однієї Краплі На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді, у I Міжнародна Наукова Конференція «Теоретичні Та Експериментальні Аспекти Сучасної Хімії Та Матеріалів» (Дніпро, 2022), с. 124.*
- [9] К. Плюта та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Спеціального Червоного АС з Однієї Краплі На Вугільно-Пастовому Електроді,*

- Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином, у VI Всеукраїнська Наукова Конференція «Актуальні Задачі Хімії: Дослідження Та Перспективи» Збірник Матеріалів Конференції (Житомир, 2022), с. 13.
- [10] К. Плюта та Д. Снігур, Вугільно-Пастовий Електрод, Модифікований  $\beta$ -Циклодекстрином Для Визначення Азобарвників у Продуктах Харчування, у Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні Тенденції – 2022 (Київ, 2022), с. 22.
- [11] P. C. Meier and R. E. Zünd, *Statistical Methods in Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, London, 2005).
- [12] S. Ellison, V. Barwick, and T. Duguid Farrant, *Practical Statistics for the Analytical Scientist*, 2nd ed. (RSC Publishing, London, 2009).
- [13] J. Miller and J. Miller, *Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th ed. (Prentice Hall, London, 2005).

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі описано процес створення нового вольтамперометричного сенсора на основі вугільно-пастового електрода, модифікованого  $\beta$ -циклодекстрином для дослідження особливостей процесів окиснення харчових азобарвників, а також їх визначення в продуктах харчування.

1. Методом циклічної вольтамперометрії досліджені особливості процесу окиснення харчових азобарвників на поверхні ВПЕ/ $\beta$ -ЦД. Встановлено, що барвники здатні окислюватися як квазізворотно (П4R, ЖЗС), так і повністю необоротно (ТАР, КАН, СЧАГ) на поверхні електрода. Відповідно до отриманих даних процес окиснення барвників протікає за  $E_{C_{ir}}$  механізмом з наступним руйнуванням молекули по азогрупі і утворенням нових електроактивних фрагментів в залежності від будови азобарвника. Запропоновано загальну схему окиснення харчових азобарвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД.

2. Запропоновано модифікацію інверсійно-адсорбційної вольтамперометрії, що дозволяє проводити аналіз з використанням лише 10 мкл розчину та значно зменшити кількість хімічних відходів при проведенні визначення. Використання цієї модифікації відкриває можливість проводити розілдньо стадії адсорбції аналіту поверхнею сенсора та проведенням електролізу, що сприяє зменшенню «матричного ефекту» внаслідок проведення електролізу у чистому фоновому електроліті.

3. Використовуючи вольтамперометрію з циклічною та квадратно-хвильовою розгорткою оптимізовані умови визначення харчових барвників на ВПЕ/ $\beta$ -ЦД:  $pH_{адс.} - 2$  (для усіх барвників);  $pH_{елект.} 7$  (ЖЗС, ТАР, СЧАГ, П4R) та  $pH_{елект.} 3$  (КАН);  $\Delta E - 50$  мВ (ЖЗС, КАН, СЧАГ) та  $\Delta E 35$  мВ (П4R, ТАР);  $f - 15$  Гц (для усіх барвників);  $t_{адс.} - 5$  хв (для усіх барвників). Показано, що відтворюваність результатів вимірювання у часі сенсору на основі ВПЕ/ $\beta$ -ЦД є

задовільної як при короткочасовому ( $RSD = 5.7\%$ ), так і тривалому ( $RSD = 7.0\%$ ) використанні. Відзначено, що розроблений сенсор можна використовувати без механічного оновлення поверхні до 5 разів.

4. За результатами валідаційного експерименту встановлені метрологічні характеристики сенсору на основі ВПЕ/ $\beta$ -ЦД: діапазон лінійності (ЖЗС: 4.5-0.57 мкг/мл та 0.57-0.07 мкг/мл; КАН: 5.00-0.3 мкг/мл; ТАР: 5.30-0.17 мкг/мл; П4R: 3.00-0.19 мкг/мл; СЧАГ: 5.00-0.16 мкг/мл), межа виявлення (ЖЗС: 42 нг/мл; КАН: 101 нг/мл; ТАР: 60 нг/мл; П4R: 102 нг/мл; СЧАГ: 60 нг/мл), межа визначення (ЖЗС: 140 нг/мл; КАН: 337 нг/мл; ТАР: 200 нг/мл; П4R: 340 нг/мл; СЧАГ: 200 нг/мл), відтворюваність (ЖЗС: 7.1%; КАН: 8.8%; ТАР: 7.4%; П4R: 6.9%; СЧАГ: 7.2%), коефіцієнт повернення (ЖЗС: 96%; КАН: 93%; ТАР: 93%; П4R: 96%; СЧАГ: 94%) та відносний зсув (ЖЗС: -4%; КАН: -7%; ТАР: -7%; П4R: -4%; СЧАГ: -6%).

5. Проведено апробацію запропонованих методик при визначенні харчових барвників (ТАР, КАН, СЧАГ, П4R, ЖЗС) у різних зразках харчових продуктів. Відповідно до проведених статистичних тестів (тест Фішера, Стьюдента та Уелча) можна констатувати, що отримані результати визначення харчових азобарвників зіставні з методом ВЕРХ як за відтворюваністю, так і за правильністю. Показано, що розроблені вольтамперометричні методики з використанням ВПЕ/ $\beta$ -ЦД придатна до визначення слідових кількостей синтетичних харчових азобарвників (ТАР, КАН, СЧАГ, П4R, ЖЗС), а похибка визначення не перевищує 8%.

## ДОДАТОК А

### Список опублікованих праць за темою дисертації праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. A. N. Chebotarev, **K. V. Pliuta**, and D. V. Snigur, *Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride*, *ChemistrySelect* **5**, 3688 (2020). Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.
2. **K. Pliuta**, A. Chebotarev, A. Pliuta, and D. Snigur, *Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride*, *Electroanalysis* **33**, 987 (2021). Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.
3. **K. Pliuta** and D. Snigur, *Carbon-Paste Electrode Modified by  $\beta$ -Cyclodextrin as Sensor for Voltammetric Determination of Tartrazine and Carmoisine from One Drop*, *Anal. Sci.* **38**, 1377 (2022). Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.
4. **К. Плюта** та Д. Снігур, *До Питання Про Механізм Окиснення Азобарвників На Модифікованих Вугільно-Пастових Електродах*, *Вісник ОНУ.Хімія* **27**, 50 (2022). Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.
5. **K. Pliuta** and D. Snigur, *Determination of Allura Red AC with a  $\beta$ -Cyclodextrin-Modified Carbon Paste Electrode*, *ChemistrySelect* **7**, e202203070 (2022). Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.

***праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

6. **К. Плюта**, Д. Снігур, та О. Чеботарьов, *Вольтамперометричне Визначення Барвника E129 На Модифікованому Катіонними ПАР Вугільно-Пастовому Електроді*, у XVIII Наукова Конференція «Львівські Хімічні Читання – 2021» (Львів, 2021), с. А5. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
7. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод Модифікований  $\beta$ -Циклодекстрином Як Сенсор Для Вольтамперометричного Визначення Тартразину*, у XXIII Міжнародна Конференція Студентів, Аспірантів Та Молодих Вчених «Сучасні Проблеми Хімії» (Київ, 2022), с. 22. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
8. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Кармоазину з Однієї Краплі На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді*, у I Міжнародна Наукова Конференція «Теоретичні Та Експериментальні Аспекти Сучасної Хімії Та Матеріалів» (Дніпро, 2022), с. 124. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
9. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вольтамперометричне Визначення Спеціального Червоного АС з Однієї Краплі На Вугільно-Пастовому Електроді, Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином*, у VI Всеукраїнська Наукова Конференція «Актуальні Задачі Хімії: Дослідження Та Перспективи» Збірник Матеріалів Конференції (Житомир, 2022), с. 13. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*
10. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Деякі Особливості Окиснення Харчових Азобарвників На Модифікованому  $\beta$ -Циклодекстрином Вугільно-Пастовому Електроді*, у

*VIII Наукова-Практичний Семінар Студентів, Аспірантів і Молодих Учених «Прикладні Аспекти Електрохімічного Аналізу» (Львів, 2022), с. 12. Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*

11. **К. Плюта** та Д. Снігур, *Вугільно-Пастовий Електрод, Модифікований  $\beta$ -Циклодекстрином Для Визначення Азобарвників у Продуктах Харчування, у Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні Тенденції – 2022 (Київ, 2022), с. 22. Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез до друку.*



## ДОДАТОК Б

Таблиця Б.1

### Параметри електрохімічної поведінки ЖЗС на різних вольтамперометричних сенсорах

Електрод	Модифікатор	$E=f(\text{pH})$ , мВ/рН	Природа струму	Кількість протонів/елект ронів редокс- процесу	Оборотність системи	Джерело
СВЕ	БШВН	-	Адсорбційна	-	Оборотна	[116]
ВПЕ	Розширений графіт	-35.0	-	1/2	-	[118]
ВПЕ	nAu	-	Адсорбційна	-	Оборотна	[133]
ВПЕ	microAl	-53.3	Адсорбційна	-	оборотна	[151]
СВЕ	МПП – вГО-IP	-31.0	-	-	оборотна	[140]
СВЕ	Поліпіррол/О- ОШВН	-33.0	Адсорбційна	-	оборотна	[122]
ДВЕ	вГО	-65.8	Дифузійна	1/1	оборотна	[123]
ДВЕ	вГО- поліметіонін	-31.5	Адсорбційна	1/2	оборотна	[124]
СВЕ	БШВН-ГО	-57.8	Адсорбційна	1/1	оборотна	[120]
СВЕ	БШВН	-36.0	Адсорбційна	1/1	оборотна	[149]
КВКЕ	БШВН-IP	-26.0	Дифузійна	-/-	оборотна	[119]
СВПЕ	IP	-38.0	Адсорбційна	1/1	оборотна	[150]
СВЕ	МПП – О-БШВН	-60.0	Адсорбційна	1/1	оборотна	[141]
ВПЕ	nSiO <sub>2</sub> -МПП- полідофамін	-31.0	Адсорбційна	-/2	оборотна	[142]
ВПЕ	Монтморилоніт	-30.0	Дифузійна	1/1	оборотна	[145]
ВПЕ	Монтморилоніт- ЦТМАБ	-50.2	Дифузійна	1/1	оборотна	[144]
СВЕ	вГО-IP-nAu	-31.0	Адсорбційна	-/-	оборотна	[127]
СВЕ	вГО-ЦТМАБ-nPt	-58.3	Адсорбційна	1/1	Повністю необоротна	[134]
СВЕ	вГО-nAu	-28.6	Адсорбційна	1/1	оборотна	[126]
СВЕ	ZnO-поліцистеїн	-56.0	-	1/1	-	[155]
ВПЕ	MoO <sub>2</sub>	-29.0	Адсорбційна	1/1	оборотна	[138]
ВПЕ	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	-33.0	Дифузійна	1/1	оборотна	[132]
СВЕ	БШВН-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-72.0	Адсорбційна	1/1	оборотна	[121]
ВПЕ	CoC	-28.0	Адсорбційна	-/1	оборотна	[159]
СВЕ	вГО-ПАМА-β- ЦД	-56.7	Адсорбційна	1/1	оборотна	[169]
СВЕ	вГО-nAu- поліетиленімін- β-ЦД	-49.0	-	-/-	оборотна	[170]

**Параметри електрохімічної поведінки ТАР на різних  
вольтамперометричних сенсорах**

Електрод	Модифікатор	$E=f(\text{pH})$ , мВ/рН	Природа струму	Кількість протонів/електро- нів редокс- процесу	Оборотність системи	Джерело
СВЕ	БШВН	-	Адсорбційна	-	Повністю необоротна	[116]
СВЕ	Ацетиленова сажа	-	-	-	Повністю необоротна	[130]
ВПЕ	nAu	-	Адсорбційна	-	Повністю необоротна	[133]
ВПЕ	nAu	-36.0	Дифузійний	1/2	Повністю необоротна	[156]
СВЕ	Поліпіррол/О- ОШВН	-39.0	Адсорбційна	-	Повністю необоротна	[122]
ДВЕ	вГО	-52.0	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[123]
ДВЕ	вГО-поліметіонін	-32.8	Адсорбційна	1/2	Повністю необоротна	[124]
СВЕ	БШВН-ГО	-57.5	Адсорбційна	1/1	Повністю необоротна	[120]
СВЕ	БШВН	-38.0	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[149]
КВКЕ	БШВН-ІР	-28.0	Дифузійна	-/-	Повністю необоротна	[119]
ВОЕ	Графен- поліфенілаланін	-	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[125]
СВПЕ	ІР	-39.0	Адсорбційна	1/1	Повністю необоротна	[150]
СВЕ	Поліфенілаланін	-33.0	Адсорбційна	-/-	Повністю необоротна	[143]
ВПЕ	ДДС	-38.6	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[167]
ВПЕ	microAl	-54.0	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[152]
СВЕ	вГО-ІР-nAu	-27.0	Адсорбційна	-/-	Повністю необоротна	[127]
СВЕ	ТьНСF@PEDOT	-57.9	Дифузійна	-/-	Повністю необоротна	[139]
ВПЕ	Со <sub>с</sub>	-33.0	Дифузійна	-/1	Повністю необоротна	[159]
СВЕ	ZnO-поліцістеїн	-58.0	-	1/1	-	[155]
ВПЕ	ZnO-ПАБСК	-40.0	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[135]
ВПЕ	МоО <sub>2</sub>	-29.0	Адсорбційна	1/1	Повністю необоротна	[138]
ВПЕ	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	-38.0	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[132]
СВЕ	вГО-ПАМА-β-ЦД	-56.2	Дифузійна	1/1	Повністю необоротна	[116]

Таблиця Б.3

**Параметри електрохімічної поведінки П4R на різних  
вольтамперометричних сенсорах**

Електрод	Модифікатор	E=f(pH), мВ/pH	Природа струму	Кількість протонів/елект ронів редокс- процесу	Оборотність системи	Джерело
СВЕ	БШВН	-	Дифузійний	-	оборотна	[117]
СВЕ	Ацетиленова сажа	-	-	-/2	оборотна	[130]
ВПЕ	ГФ/ мезоТО <sub>2</sub>	-	Адсорбційна	-/1	оборотна	[154]
ВПЕ	microAl	-54.0	Дифузійна	1/1	оборотна	[152]
СВЕ	ГА-β-ЦД	-53.0	Адсорбційна	1/1	оборотна	[41]

Таблиця Б.4

**Параметри електрохімічної поведінки СЧАГ на різних  
вольтамперометричних сенсорах**

Електрод	Модифікатор	E=f(pH), мВ/pH	Природа струму	Кількість протонів/елект ронів редокс- процесу	Оборотність системи	Джерело
СВЕ	БШВН	-	Дифузійний	-/1	оборотна	[117]
ВПЕ	ГФ/ мезоТО <sub>2</sub>	-	Адсорбційна	-/1	-	[154]
СВЕ	БШВН	-35.0	Дифузійно- адсорбційна	-/2	оборотна	[148]
СВЕ	Сажа-IP-хітозан	-	Адсорбційна	-/-	Повністю необоротна	[131]
СВЕ	ЦПБ	-32.0	Адсорбційна	1/1	Повністю необоротна	[166]
СВЕ	вГО-IP-nAu	-28.0	Адсорбційна	-/-	оборотна	[128]
СВЕ	вГО-ПДДА-nNi	-56.2	Адсорбційна	1/1	Повністю необоротна	[129]
СВЕ	TiO <sub>2</sub> -вГО	-48.0	Дифузійний	1/1	оборотна	[153]
ВПЕ	MoO <sub>3</sub>	-	Дифузійний	-/-	оборотна	[137]
ВПЕ	CoC	-48.0	Адсорбційна	-/2	Повністю необоротна	[159]

**Параметри електрохімічної поведінки КАН на різних  
вольтамперометричних сенсорах**

Електрод	Модифікатор	$E=f(\text{pH})$ , мВ/рН	Природа струму	Кількість протонів/електронів редокс-процесу	Оборотність системи	Джерело
СВЕ	БШВН	-54.0	Адсорбційна	1/1	Повністю необоротна	[149]
ВПЕ	NiO-IP-БШВН	-59.0	Дифузійний	1/1	Повністю необоротна	[157]
ВПЕ	CdO-IP-БШВН	-55.9	Дифузійний	-/-	Повністю необоротна	[158]
ДБА	-	-58.0	Дифузійний	1/1	Повністю необоротна	[165]

## ДОДАТОК В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Проректор з наукової роботи  
д.б.н. проф. Володимир ІВАНИЦЯ  
«21» листопада 2022 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Проректор з науково-педагогічної роботи,  
к.б.н. д.с.п. Олександр ЗАПОРОЖЧЕНКО  
«21» листопада 2022 р.

### АКТ впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати дисертаційної роботи «Вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\beta$ -циклодекстрином для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників», впроваджені здобувачем Плютою Костянтином Володимировичем в навчальний процес на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І Мечникова при розробці лабораторної роботи «Однчасне вольтамперометричне визначення харчових барвників Жовтий «Захід Сонця» та Тартразин на вугільно-пастовому електроді, модифікованому  $\beta$ -циклодекстрином в солодких напоях» до дисципліни вільного вибору «Фармацевтична броматологія» для студентів 4 курсу факультету хімії та фармації спеціальності 226 Фармація, промислова фармація.

Заступник декана з наукової роботи  
Алла ТИМЧУК  
«21» листопада 2022 р.

Декан факультету хімії та фармації  
Василь МЕНЧУК  
«21» листопада 2022 р.

Науковий керівник  
Денис СНИГУР  
«21» листопада 2022 р.

Завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії  
Тетяна ЩЕРБАКОВА  
«21» листопада 2022 р.