

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

ПЛЮТИ Костянтина Володимировича

Вугільно-пастовий електрод, модифікований β -циклодекстрином для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників
подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

Однією з проблем аналітичної хімії є розробка методик 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) та Спеціальний червоний АG (СЧАG), які знайшли застосування для створення необхідного забарвлення більшості кондитерських виробів, напоїв, а також фармацевтичних засобів. Негативний вплив вказаних азобарвників на здоров'я тварин та людини зумовлює необхідність їх визначення в продуктах споживання людини. В свою чергу, все більше уваги в останні роки привертають електрохімічні методи визначення синтетичних харчових азобарвників, зокрема й вольтамперометричні, завдяки своїй простоті, чутливості та експресності. Тому тема дисертаційного дослідження К.В. Плюти "Вугільно-пастовий електрод, модифікований β -циклодекстрином для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників" безсумнівно представляє як теоретичний, так і практичний інтерес. Про **актуальність** теми дисертації свідчить і її зв'язок з престижними науковими програмами, планами і темами кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова, а саме: "Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями" (2015-2020, № держреєстрації 0115/U001937), "Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища" (2021-2026, № держреєстрації 0122/U00230).

Дисертаційна робота є обґрунтованим, логічно побудованим, завершеним науковим дослідженням. Вона складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літератури (211 джерел). Загальний об'єм роботи 173 сторінки, включаючи 33 рисунки і 17 таблиць. Претензій до оформлення тексту дисертації немає.

Вступ містить всі необхідні складові, що стосуються актуальності теми, мети і завдань дослідження, наукової новизни і практичної значущості отриманих результатів, відомостей про особистий внесок автора дисертації. В цьому розділі добре аргументовані важливість створення мініатюризованих, простих, чутливих та селективних, а також економічно рентабельних та експресних методик

вольтамперометричного визначення синтетичних харчових азобарвників з використанням модифікованих вугільно-пастових електродів (ВПЕ).

У **першому розділі** узагальнені дані літератури про хроматографічні, спектрометричні та електрофоретичні методи визначення азобарвників, висвітлено їх недоліки й переваги та проаналізовано доцільність їх використання для рутинного аналізу; відмічено перспективність застосування β -циклодекстрину як адсорбційного модифікатору ВПЕ для визначення харчових азобарвників. 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.

Другий розділ присвячений опису використаних реактивів, методів дослідження сполук, методик приготування розчинів фонового електроліту, стандартних та робочих розчинів барвників, а також немодифікованого та модифікованого ВПЕ. Описані умови та основні етапи експериментальних досліджень.

В **третьому розділі** розглянуто особливості редокс-поведінки харчових азобарвників на поверхні ВПЕ, модифікованого β -циклодекстрином (ВПЕ/ β -ЦД). 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). Показано, що природа струму окиснення для усіх барвників на поверхні розробленого сенсору має адсорбційний характер. Розраховано кількість електронів, що приймають участь у процесі окиснення барвників на поверхні електроду: 2 для ЖЗС, ТАР, СЧАГ, П4R та 1 для КАН. Встановлено, що у випадку ЖЗС та П4R перебігає необоротна хімічна реакція з інтермедіатом окиснення (ES_{ir} механізм). Виявлено, що після процесу окиснення на циклічних вольтамперограмах з'являються піки нової оборотної редокс-пари (окрім випадку ТАР). Запропоновано загальний механізм окиснення харчових азобарвників на поверхні ВПЕ/ β -ЦД.

У **четвертому розділі** роботи приведено дані щодо оптимізації умов вольтамперометричного визначення харчових азобарвників (ТАР, ЖЗС, КАН, П4R, СЧАГ) на розробленому сенсорі. Виявлено, що максимальний струм окиснення харчових барвників досягається при 10 мас.% вмісту модифікатору (β -циклодекстрин) у ВПУ. Проведена оцінка активної площі поверхні ВПЕ/ β -ЦД 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 та рН проведення електролізу. За оптимальних умов визначення харчових барвників на ВПЕ/ β -ЦД проведено валідаційний експеримент та встановлені основні метрологічні характеристики сенсору.

У п'ятому розділі приведені дані апробації розроблених методик визначення харчових азобарвників за допомогою ВПЕ/ β -ЦД при аналізі ТАР, КАН, СЧАГ, П4Р, ЖЗС у зразках газованих та негазованих солодких напоїв, соків, желейних цукерок, слабоалкогольних та енергетичних напоїв. Встановлено, що визначена кількість барвників за допомогою ВПЕ/ β -ЦД не має статистичних відмінностей за кількість барвників визначених за допомогою референтного методу ВЕРХ.

Відомості про дотримання академічної доброчесності. В дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувача відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

Ступінь обґрунтованості результатів та їх наукова новизна. Висновки до кожного розділу та загальні висновки є науковими, відображають зміст розділів та дисертаційної роботи, обґрунтовані на основі одержаних експериментальних даних та відомих теоретичних уявлень. Достовірність результатів дисертації підтверджена значним масивом одержаних експериментальних даних з використанням сучасного обладнання, інтерпретацією одержаних результатів, які проходили багаторазову перевірку у вигляді доповідей на конференціях різного рівня та рецензованих публікацій у фахових виданнях. Розроблені методики багаторазово апробувались на складних реальних об'єктах.

Дисертантом виконаний великий об'єм роботи і отримано результати і висновки, **новизна і наукова цінність** яких полягає у такому. Вивчено особливості редокс-поведінки харчових барвників П4Р, ТАР, ЖЗС, та вперше КАН та СЧАГ на ВПЕ/ β -ЦД. Встановлено кількість протонів, електронів та коефіцієнтів переносу заряду, що приймають участь у процесах окиснення. На основі отриманих даних циклічної вольтамперометрії, було зроблено висновок, що харчові азобарвники (ТАР, ЖЗС, П4Р, КАН, СЧАГ) окислюються за ES_{ir} механізмом з подальшою деструкцією молекули по азогрупі та утворенню нових електроактивних фрагментів (ЖЗС, П4Р, КАН, СЧАГ). Запропоновано загальний механізм окиснення харчових азобарвників. Запропоновано підходи до ІВА, який дозволяє використовувати лише 10 мкл розчину для проведення визначення, та суттєво зменшити кількість хімічних відходів та затрат аналітичних стандартів. Вперше використано запропонований підхід при визначенні азобарвників на ВПЕ/ β -ЦД у продуктах харчування.

Практичне значення роботи не викликає сумнівів, оскільки кінцевим результатом дисертації є прості, селективні, чутливі, економічно рентабельні та екологічно привабливі методики визначення азобарвників у продуктах харчування. Розроблені методики пройшли успішну апробацію на харчових продуктах та напоях; 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.

Запропоновано новий сенсор на основі ВПЕ/ β -ЦД із покращеною адсорбційною спорідненістю до синтетичних харчових азобарвників. Обґрунтовано можливість використання подібних сенсорів у мініатіоризованому підході інверсійної адсорбційної вольтамперометрії, який відповідає принципам «зеленої хімії». Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

Основний зміст роботи опублікований у п'яти статтях (чотири із них індексуються в наукометричних базах Scopus/WoS) у фахових виданнях та шести тезах доповідей на конференціях, які повністю відбивають основний зміст дисертації. Робота апробована на наукових форумах досить високого рівня.

По роботі є такі **зауваження, запитання та побажання**:

1. В розділі 2.1 бажано було б вказати нормативний документ для колоїдного графіту марки С1, а також методику визначення якості бідистильованої води.
2. В табл. 3.2 автором приведені співвідношення протонів до електронів для азобарвників на ВПЕ/ β -ЦД та ВПЕ/ SiO_2 -ЦП-С1. Так значенням 1.23 та 0.76 надаються співвідношення $m:n = 1:1$ та $1:2$. Може правильніше буде $4:5$ та $1:2$, відповідно (може $3:4$)? Тоді постає питання щодо точності визначення $m:n$.
3. В табл. 3.3 не вказано границі рН, при яких чинне регресійне рівняння 3.4.
4. Автор згідно даним табл. 3.4 вказує, що “для всіх барвників (окрім КАН) кількість електронів, які беруть участь у процесі окиснення, дорівнює 2”. Хоча, в табл. 3.4 наведені числа (1.52; 1.63; 1.71, 1.78) сильно відрізняються від 2.0. Може це свідчить про складність процесів окисно-відновлювальної деструкції азо-барвників (ЖЗС, ТАР, СЧАГ)?
5. В табл. Б.1 наведені значення $E=f(\text{pH})$, мВ/рН. Бажано було б навести границі рН та окисно-відновлювального потенціалу.
6. На стор. 86 роботи вказано, що “у випадку газованих зразків перед проведенням визначення проводили дегазацію під дією ультразвуку впродовж 15 хв”. А чи пробували Ви проводити аналіз газованих зразків без передньої дегазації?

7. По тексту роботи є орфографічні та пунктуаційні помилки, зустрічаються русизми.

Перелічені зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи К.В. Плюти.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, підтверджується сукупністю досліджень із застосуванням ряду сучасних фізико-хімічних методів: циклічна вольтамперометрія, інверсійна адсорбційна вольтамперометрія з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу, потенціометрія, високоефективна рідинна хроматографія, лазерна дифрактометрія.

Загальний висновок по дисертаційній роботі. Дисертаційна робота Плюти Костянтина Володимировича за актуальністю обраної теми, об'ємом експериментального матеріалу, науковою новизною, практичною значимістю, обґрунтованістю висновків та рекомендацій відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 року № 44 зі змінами внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341, а її автор, Плюта Костянтин Володимирович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент:

професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, професор, д-р хім. наук



Хома Р.Є.

