

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0822U100601

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 08-02-2022

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Корній Анастасія Андріївна

2. Kornii Anastasiia Andriivna

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 25-01-2022

Спеціальність за освітою: 10 Природничі науки

Місце роботи здобувача: ТОВ "Науково-виробниче підприємство "Єнамін"

Код за ЄДРПОУ: 30402329

Місцезнаходження: вул.Червоноткацька, 78, м. Київ, 02094, Україна

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ДФ 26.001.257

**Повне найменування юридичної особи:** Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Код за ЄДРПОУ:** 02070944

**Місцезнаходження:** вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, 01033, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію**

**Повне найменування юридичної особи:** Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Код за ЄДРПОУ:** 02070944

**Місцезнаходження:** вул. Володимирська, буд. 60, м. Київ, 01033, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:**

**Коди тематичних рубрик:** 31.19

**Тема дисертації:**

1. Модифіковані оксидами Mn(IV), Cu(II), Fe(III) та плівкою SiO<sub>2</sub> планарні електроди для вольтамперометричного визначення дисахаридів та гідроксифеніламінів у продуктах харчування та фармацевтичних препаратах
2. Planar electrodes modified by oxides of Mn (IV), Cu (II), Fe (III) and SiO<sub>2</sub> film for voltammetric determination of disaccharides and hydroxyphenylamines in food and pharmaceutical products.

**Реферат:**

1. У роботі уніфіковано умови одержання наночасток MnO<sub>2</sub> з водних розчинів солей мангану (II) на поверхні планарного електроду, вкритого плівкою індій-станум оксиду (ITO), та планарного вугільного наноструктурованого електроду (наноПВЕ) за методом електроосадження. Доведено, що морфологію покриття MnO<sub>2</sub> – від плівок до окремих наночасток, можа регулювати зміною концентрації прекурсора, потенціалу та часу електроосадження. Методом циклічної вольтамперометрії доведено, що наноструктурований MnO<sub>2</sub> проявляє більшу електрохімічну активність у присутності гідроген пероксиду, порівняно з макро частками або плівками. Покриття наноПВЕ-MnO<sub>2</sub> електродів плівкою SiO<sub>2</sub>, отриманою

методом електроіндукованого осадження, попереджає вимивання модифікатора з поверхні робочого електроду та його забруднення продуктами окиснення аналітів. Модифіковані наноПВЕ-MnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> електроди мають на порядок нижчу межу виявлення (МВ) та ширший лінійний діапазон (ЛД) калібрувального графіка для визначення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, порівняно із немодифікованими наноПВЕ електродом. Потенціал детектування гідроген пероксиду знизився від 1,0 В до 0,65 В, що сприяє покращенню селективності визначення аналіту в присутності еквімолярної кількості аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини. Методом циклічної вольтамперометрії показано, що частки CuO, синтезовані методом співосадження та інкапсульовані у плівці SiO<sub>2</sub> на поверхні наноПВЕ, проявляють каталітичні властивості у реакції розкладу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Отримані наноПВЕ-CuO-SiO<sub>2</sub> електроди мають на порядок вищу чутливість та ширший ЛД визначення гідроген пероксиду порівняно з наноПВЕ-SiO<sub>2</sub>. Визначення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> проводили при катодному потенціалі -0,5 В, що суттєво покращує селективність детектування аналіту в присутності відновників – аскорбінової кислоти і сечовини, порівняно з немодифікованим наноПВЕ. На основі модифікованих частками MnO<sub>2</sub> та CuO електродів отримано чутливі елементи біосенсорів. З цією метою ферменти інкапсульовали на поверхню електродів у плівці SiO<sub>2</sub> за методом електроіндукованого осадження. Вперше отримано біферментні композитні покриття шляхом одночасної інкапсуляції у плівках SiO<sub>2</sub> двох ферментів: глюкозооксидази (ГО) та інвертази або глюкозооксидази та мальтази, на поверхні наноПВЕ-MnO<sub>2</sub> та наноПВЕ-CuO-SiO<sub>2</sub> електродів відповідно. Інкапсульовані ферменти зберігають свою каталітичну активність по відношенню до сахарози і мальтози протягом одного місяця, у той час як їх водні розчини стабільні тиждень. Модифіковані наноПВЕ-MnO<sub>2</sub>-ГО-Інв-SiO<sub>2</sub> та наноПВЕ-CuO-ГО-Мальтаза-SiO<sub>2</sub> електроди використовували для визначення сахарози та мальтози у зразках меду та пива. Встановлено, що методика вольтамперометричного визначення сахарози з використанням наноПВЕ-MnO<sub>2</sub>-ГО-Інв-SiO<sub>2</sub> електроду за оптимальних умов дозволяє проводити визначення сахарози у присутності 50-кратного надлишку глюкози та фруктози. Правильність розроблених вольтамперометричних методик визначення дисахаридів з використанням модифікованих композитними покриттями MnO<sub>2</sub>-ГО-Інв-SiO<sub>2</sub> або CuO-ГО-Мальтаза-SiO<sub>2</sub> наноПВЕ електродів підтверджено референтним методом – високоефективною рідинною хроматографією. Оптимізовано методику електрохімічного осадження часток Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхню наноПВЕ електродів. Регулюючи кількість циклів електроосадження одержують покриття різної морфології, що підтверджено методом скануючої електронної мікроскопії. Методом циклічної вольтамперометрії доведено, що найбільшу електрохімічну активність у присутності гідроген пероксиду мають наночастки оксиду феруму (III). За умов модифікування на поверхні наноПВЕ утворюється суміш сполук Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та FeO(OH), що доведено методом EDX. Покриття наноПВЕ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> електродів плівкою SiO<sub>2</sub> попереджає вимивання модифікатора та покращує стабільність аналітичного відгуку гідроген пероксиду в 4 рази порівняно з немодифікованим електродом. Проте детектування H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> з використанням наноПВЕ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ускладнено заважаючим впливом розчиненого у воді кисню. Методом циклічної вольтамперометрії доведено, що гідроксифеніламіни, зокрема, дофамін і парацетамол, є електроактивними на поверхні наноПВЕ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Лімітуючою стадією окиснення-відновлення досліджених аналітів є адсорбція на поверхні модифікованих електродів. У той час як для наноПВЕ лімітуючою стадією є дифузія. Отримані результати дозволяють припустити, що перед окисно-відновною реакцією на модифікованих електродах відбувається координація досліджених сполук через їх гідроксильні групи з Fe(III) на поверхні. Розроблено методики електрохімічного визначення дофаміну та парацетамолу з використанням наноПВЕ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> електродів методом диференційно-імпульсної вольтамперометрії (ДІВ). Інкапсуляція вуглецевих наночасток (наноС) у плівку SiO<sub>2</sub> на поверхні наноПВЕ дає можливість на порядок знизити МВ і покращити селективність визначення дофаміну та парацетамолу порівняно з наноПВЕ та наноПВЕ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> електродом.

2. This work describes the conditions for obtaining MnO<sub>2</sub> nanoparticles from aqueous solutions of manganese salts (II) on the surface of a planar electrode covered with an indium-tin oxide film (ITO) and a planar carbon nanostructure electrode (nanoSPCE) by electrodeposition. The morphology of MnO<sub>2</sub> coating from films to individual nanoparticles can be regulated by changing the precursor concentration, the potential and the electrodeposition time. Cyclic voltammetry has shown that nanostructured MnO<sub>2</sub> exhibits greater electrochemical

activity in the presence of hydrogen peroxide compared to macro particles or films. Coating of nanoSPCE-MnO<sub>2</sub> electrodes with SiO<sub>2</sub> film, obtained by electrochemical deposition, prevents removal of the modifier from the surface of the working electrode and its pollution by oxidation products of analytes. Modified nanoSPCE-MnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> electrodes have an order of magnitude lower detection limit (LOD) and wide linear range (LR) of the calibration graph for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection compared to unmodified nanoSPCE electrodes. The detection potential of hydrogen peroxide decreased from 1,0 V to 0,65 V, improving the selectivity of detection in the presence of an equimolar amount of ascorbic acid, urea and thiourea. Cyclic voltammetry has shown that CuO particles synthesized by co precipitation technique and encapsulated in SiO<sub>2</sub> film on the surface of nanoSPCE exhibit catalytic properties in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition reaction. The obtained nanoSPCE-CuO-SiO<sub>2</sub> electrodes have an order of magnitude higher sensitivity and broader linear range of hydrogen peroxide determination compared to nanoSPCE. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination was performed at -0,5 V cathodic potentiation, which significantly increases the selectivity of detection of analyte in the presence of ascorbic acid and urea, compared with unmodified nanoSPCE. Sensitive biosensor elements were obtained using electrodes modified with MnO<sub>2</sub> and CuO particles. For this purpose, the enzymes were encapsulated onto the surface of the electrodes in SiO<sub>2</sub> film by electro assisted deposition method. For the first time, two enzymes: glucose oxidase and invertase or glucose oxidase and maltase were encapsulated into SiO<sub>2</sub> films on the surfaces of nanoSPCE-MnO<sub>2</sub> and nanoSPCE-CuO-SiO<sub>2</sub> electrodes respectively. The encapsulated enzymes retain their catalytic activity towards sucrose and maltose for one month, while their aqueous solutions are stable for a week. Modified nanoSPCE-MnO<sub>2</sub>-GO-InV-SiO<sub>2</sub> and nanoSPCE-CuO-GO-Maltase-SiO<sub>2</sub> electrodes were used for the determination of sucrose and maltose in samples of honey and beer. The methodic of voltammetric determination of sucrose using nanoSPCE-MnO<sub>2</sub>-GO-InV-SiO<sub>2</sub> electrode under optimal conditions allowed to carry out sucrose determination in the presence of 50-times excess of glucose and fructose. The validity of the developed voltammetric detection of disaccharides using nanostructured electrodes modified with MnO<sub>2</sub>-GO-Inv-SiO<sub>2</sub> or CuO-GO-Maltase-SiO<sub>2</sub> nanoparticle electrode was confirmed by reference method – high-performance liquid chromatography. Optimized technique of electrochemical deposition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the surface of nanoSPCE electrodes. By regulating the number of electrodeposition cycles the coatings are obtained with different morphology, which was confirmed by scanning electron microscopy. Ferum (III) oxide nanoparticles were shown to be the most electrochemical active substances in the presence of hydrogen peroxide by the cyclic voltammetry method. Under the conditions of modification, the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO(OH) mixture of compounds are formed on the surface of nanoSPCE, which were confirmed by EDX method. Coating the nanoSPCE-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes with a SiO<sub>2</sub> film prevents washout of the modifier and increases the stability of the analytical hydrogen peroxide increased in four times compared to a non-modified electrode. However, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection with nanoSPCE-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> was hampered by the interfering influence of the dissolved oxygen in water. Hydroxyphenylamines, in particular dopamine and paracetamol, were shown to be electrically active on the surface of nanoSPCE-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> by cyclic voltammetry. The limiting stage of oxidation-reduction of the studied analytes was adsorption on the surface of the modified electrodes. Whereas for nanoSPCE the limitation stage is diffusion. The results obtained allow assuming that before the redox reaction on the modified electrodes the coordination of investigated compounds through their hydroxyl groups with Fe(III) on the surface takes place. The methodics of electrochemical determination of dopamine and paracetamol using nanoSPCE-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> electrodes by the diferential pulse voltammetry (DPV) method were developed. Encapsulation of carbon nanoparticles (nanoC) in a SiO<sub>2</sub> film on the surface of nanoSPCE enables an order of magnitude reduction of detection limit and improvement of selectivity of detection of dopamine and paracetamol compared to nanoSPCE and nanoSPCE-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> electrodes.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:**

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:**

**Підсумки дослідження:**

**Публікації:**

**Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПІВ:**

**Впровадження результатів дисертації:**

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Тананайко Оксана Юріївна

2. Tananaiko Oksana Yuriivna

**Кваліфікація:** д. х. н., 02.00.02

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Дубенська Лілія Осипівна

2. Dubenska Liliia Osypivna

**Кваліфікація:** к. х. н., 02.00.02

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:****Ідентифікатор ROR:** Не застосовується**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Пшинко Галина Миколаївна
2. Pshinko Galyna Mykolaivna

**Кваліфікація:** д.х.н., 21.06.01**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:****Код за ЄДРПОУ:****Місцезнаходження:****Форма власності:****Сфера управління:****Ідентифікатор ROR:** Не застосовується**Рецензенти****Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Дорошук Володимир Олександрович
2. Doroshchuk Volodymyr Oleksandrovych

**Кваліфікація:** к. х. н., 02.00.02**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:****Код за ЄДРПОУ:****Місцезнаходження:****Форма власності:****Сфера управління:****Ідентифікатор ROR:** Не застосовується**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Іщенко Олена Вікторівна
2. Ischenko Elena Viktorivna

**Кваліфікація:** д.х.н., 02.00.04**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## **VIII. Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Рябухін Сергій Вікторович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Рябухін Сергій Вікторович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Т.А.