

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U000867

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 09-02-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Плюта Константин Володимирович

2. Kostyantyn Pliuta

Кваліфікація: 102

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: хімія

Дата захисту: 28-02-2023

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

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

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ДФ 09.102.2022 / ID 880

**Повне найменування юридичної особи:** Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

**Код за ЄДРПОУ:** 02071091

**Місцезнаходження:** вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

**Форма власності:** Державна

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

**Ідентифікатор ROR:**

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

**Повне найменування юридичної особи:** Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

**Код за ЄДРПОУ:** 02071091

**Місцезнаходження:** вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

**Форма власності:** Державна

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

**Ідентифікатор ROR:**

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 31.19, 31.19.03.05, 31.19.29

**Тема дисертації:**

1. Вугільно-пастовий електрод, модифікований  $\beta$ -циклодекстрином для вольтамперометричного визначення деяких харчових барвників.
2. Carbon-paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin for voltammetric determination of some food dyes.

**Реферат:**

1. 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. 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 (ЕСіг 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. 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 см<sup>2</sup>, 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 – рНадс 2) та рН проведення електролізу (ТАР, ЖЗС, П4R СЧАГ – рНелек. 7; КАН – рНелек. 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 %). 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 порівнянню з похибкою визначення методом ВЕРХ.

2. 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. 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 (ECir 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. 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 cm<sup>2</sup>, 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  $\mu$ 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 – pH<sub>ads</sub> 2) and pH of electrolysis (TAR, YS, P4R, ARAC – pH<sub>elec</sub>: 7; KAN – pH<sub>elec</sub>: 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  $\mu$ g/ml and 0.57–0.07  $\mu$ g/ml; CAN: 5.00–0.30  $\mu$ g/ml; TAR: 5.30–0.17  $\mu$ g/ml; P4R: 3.00–0.19  $\mu$ g/ml; ARAC: 5.00–0.16  $\mu$ 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%). 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.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Нові речовини і матеріали

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

**Публікації:**

- Chebotarev A. N., Pliuta K. V., Snigur D. V. Determination of carmoisine onto carbon paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride. ChemistrySelect 2020, 5 (12), 3688.(Scopus)

- Pliuta K., Chebotarev A., Pliuta A., Snigur D. Voltammetric determination of allura red ac onto carbone-paste electrode modified by silica with embedded cetylpyridinium chloride. *Electroanalysis* 2021, 33, 987.(Scopus)
- Pliuta K., Snigur D. Carbon-paste electrode modified by  $\beta$ -cyclodextrin as sensor for voltammetric determination of tartrazine and carmoisine from one drop, *Anal. Sci.* 2022, 38, 1377.(Scopus)
- Pliuta K., Snigur D. Determination of allura red ac with a  $\beta$ -cyclodextrin-modified carbon paste electrode, *ChemistrySelect* 2022, 7, e202203070.(Scopus)
- Плюта К., Снігур Д. До питання про механізм окиснення азобарвників на модифікованих вугільно-пастових електродах, *Вісник ОНУ, Серія "Хімія"* 2022, 27, 50.

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

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Впроваджено

**Зв'язок з науковими темами:** 0115/U001937 0122/U00230

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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Снігур Денис Васильович
2. Denys Snigur

**Кваліфікація:** к. х. н., доцент, 02.00.02

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-4183-0321

**Додаткова інформація:** Scopus Author ID 56447119400; Web of Science Researcher ID: O-2782-2018;  
<https://scholar.google.com.ua/citations?hl=uk&user=9QBR0C0AAAAJ>

**Повне найменування юридичної особи:** Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

**Код за ЄДРПОУ:** 02071091

**Місцезнаходження:** вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

**Форма власності:** Державна

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

**Ідентифікатор ROR:**

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

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Тананайко Оксана Юріївна
2. Oksana Tananaiko

**Кваліфікація:** д. х. н., доц., 02.00.02

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Київський національний університет імені Тараса Шевченка**Код за ЄДРПОУ:** 02070994**Місцезнаходження:** , Київ, 01601, Україна**Форма власності:****Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Дубенська Лілія Осипівна

2. Liliia Dubenska

**Кваліфікація:** к. х. н., доц., 02.00.02**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-8321-6020**Додаткова інформація:** Scopus Author ID 6506184948; Web of Science Researcher ID: K-9352-2017;<https://scholar.google.com.ua/citations?hl=uk&user=0UmHd8YAAAAJ>**Повне найменування юридичної особи:** Львівський національний університет імені Івана Франка**Код за ЄДРПОУ:** 02070987**Місцезнаходження:** вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****Рецензенти****Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Хома Руслан Євгенійович

2. Ruslan Khoma

**Кваліфікація:** д. х. н., професор, 02.00.01**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Одеський національний університет імені І. І. Мечникова**Код за ЄДРПОУ:** 02071091**Місцезнаходження:** вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Солдаткина Людмила Михайловна
2. Ludmila Soldatkina

**Кваліфікація:** к. х. н., доцент, 02.00.11**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Одеський національний університет імені І. І. Мечникова**Код за ЄДРПОУ:** 02071091**Місцезнаходження:** вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****VIII. Заключні відомості****Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Стрельцова Олена Олексіївна

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

Стрельцова Олена Олексіївна

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Лукашук Світлана Борисівна

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

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

Юрченко Тетяна Анатоліївна