

Stationary Electrodes Based on Silver Solid Amalgam for Voltammetric Determination of Synthetic Food Dye Sunset Yellow in Beverages and Drugs

A.V. Dmukhailo*, R.O. Korol, V.I. Rybak, P.V. Rydchuk, L.O. Dubenska

Ivan Franko National University of L'viv, Department of Analytical Chemistry, 79005, Kyryla & Mefodia Str. 6/8, L'viv, Ukraine;

*e-mail: Andrii.Dmukhailo@lnu.edu.ua

Received: November 30, 2024; Accepted: January 15, 2025

DOI: 10.17721/moca.2025.5-14

The research paper reports a new approach for the voltammetric determination of the synthetic food dye Sunset Yellow (E 110) by its electrochemical reduction on working electrodes based on silver solid amalgam with polished and mercury meniscus-modified surfaces. The repeatability of the analytical signal was studied, and the optimal conditions for electrochemical reduction were selected using linear sweep voltammetry and differential pulse voltammetry (DPV) with adsorptive accumulation of the dye on the surface of the working electrode. Based on these studies, methods for determining E 110 were developed, they are characterised by a wide linearity range, the lowest value of LOD = 0.46 μM was achieved on m-AgSAE using DPV method. The methods are simple and affordable, do not require multi-stage and time-consuming sample preparation. They have been tested in the analysis of real samples (low-alcohol and non-alcoholic carbonated beverages, candy and medicines) purchased in Ukraine. The accuracy of the results was confirmed by an independent extraction-photometric method.

Keywords: azo dyes, voltammetry, determination, silver solid amalgam electrodes, drugs, spectrophotometry

Стаціонарні електроди на основі твердої амальгами срібла для вольтамперометричного визначення синтетичного харчового барвника жовтий «захід сонця» у напоях та ліках

А.В. Дмухайло*, Р.О. Король, В.І. Рибак, П.В. Ридчук, Л.О. Дубенська

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна;

*e-mail: Andrii.Dmukhailo@lnu.edu.ua;

Надійшла: 30 листопада 2024 р.; Прийнята: 15 січня 2025 р

DOI: 10.17721/moca.2025.5-14

У статті показано новий підхід для вольтамперометричного визначення синтетичного харчового барвника жовтий «захід сонця» (E 110) за струмом відновлення на робочих електродах на основі твердої амальгами срібла з полірованою та модифікованою ртутним меніском поверхнями. Досліджено повторюваність аналітичного сигналу, підбрано оптимальні умови електрохімічного відновлення методами вольтамперометрії з лінійною швидкою розгорткою та диференціальною імпульсною (ДІВ) з адсорбційним накопиченням барвника на поверхні робочого електрода. На підставі цих досліджень розроблено методики визначення E 110, для яких характерні широкі межі лінійності, найнижче значення LOD = 0.46 мкМ досягнуто на м-АЕ методом ДІВ. Методики прості та доступні, не потребують багатостадійної та довготривалої підготовки проб. Їх апробовано під час аналізу реальних зразків (слабоалкогольних та безалкогольних газованих напоїв, льодяників та лікарських засобів), які придбано в Україні. Правильність отриманих результатів перевірено незалежною екстракційно-фотометричною методикою.

Ключові слова: азобарвники, вольтамперометрія, визначення, тверді амальгамні електроди, лікарські засоби, спектрофотометрія

Вступ

Жовтий «захід сонця» (ЖЗС, E 110, С.І.15985) – синтетичний харчовий азобарвник жовтогарячого кольору. У літературі зустрічається понад 90 синонімічних назв цього барвника, найчастіше використовують такі: Orange Yellow S, FD&C

Yellow 6, Food yellow 3; назва за IUPAC – динатрій 2-гідрокс-1-(4-сульфатофенілазо)нафтален-6-сульфонат [1]. ЖЗС є сульфопохідним барвника Судан I, тому Судан I може бути домішкою у ЖЗС. Однак Судан I визнано канцерогеном [2]. Зовні ЖЗС – це порошок червоно-жовтого або червоно-

коричневого забарвлення, добре розчинний у воді та погано розчинний в етанолі [3], в кислому середовищі водний розчин набуває оранжево-жовтого забарвлення, а в нейтральному та лужному – буро-червоного. ЖЗС зазвичай використовують у формі солей натрію, рідше кальцію та калію [4].

ЖЗС – це один із найпоширеніших харчових барвників, яким підфарбовують продукти харчування, напої, спеції, лікарські засоби, косметику. Найчастіше цим барвником забарвлюють солодоші, суміші для желе та киселю, соуси та маринади, кисломолочні продукти, сухофрукти, креми; здебільшого це продукти найнижчої цінової категорії та продукти-імітації (наприклад, імітована червона ікра та риба) [5–6]. Так само додають ЖЗС до складу лікарських засобів. За даними Державного реєстру лікарських засобів України [7] станом на 01.01.2024 р. 261 лікарський засіб містить цей барвник, здебільшого в оболонках таблеток та капсул, а також у сиропах, льодяниках та інших лікарських формах. ЖЗС часто використовують у сумішах з іншими синтетичними харчовими барвниками (СХБ) для отримання різноманітних кольорів та відтінків, відомі суміші з Е 102, Е 122, Е 123, Е 124 [8].

Крім того, ЖЗС дозволений для використання як кормова добавка для домашніх котів, собак, декоративних риб, птахів та дрібних гризунів [9].

Допустиме добове споживання (ДДС) ЖЗС встановлено об'єднаним комітетом експертів ФАО/ВООЗ з харчових добавок та Європейським агентством з безпечності харчових продуктів (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA; European Food Safety Authority, EFSA*) на рівні 0–4 мг/кг маси тіла людини на добу (м.т.л./добу). Натомість Управління з продовольства і медикаментів США (*Food and Drug Administration, FDA*) встановило ДДС для ЖЗС на рівні 0–3.75 мг/кг м.т.л./добу. Допустима кількість барвника у продуктах харчування коливається від 50 мг/кг у хлібобулочних виробках до 400 мг/кг у какао та шоколаді для декору харчових виробів [10–11].

В країнах ЄС та в Україні моніторинг якості та безпеки харчових продуктів реалізується через систему швидкого оповіщення про харчові продукти та корми (*Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF*). У роботі [12] опрацьовано щорічні звіти RASFF за період 2001–2021 рр. та повідомлено про 121 випадок перевищення вмісту ЖЗС та 126 випадків використання барвника у продуктах, для яких він заборонений та/або для яких була відсутня інформація щодо його наявності. Найчастіше перевищення вмісту ЖЗС фіксували у цукерках [13–15] та напоях [16–17]. В окремих випадках вміст ЖЗС перевищував допустимий рівень у понад 5 разів [15]. Дослідження споживання ЖЗС проведене серед бразильців свідчить про можливість перевищення ДДС підлітками [18].

ЖЗС належить до так званої “саутгемптонської шістки”, переліку з шести синтетичних барвників, споживання яких може мати негативний вплив на активність та увагу дітей [19]. Багато досліджень присвячено впливу ЖЗС на окремі органи та системи органів [19–22]. Вживання ЖЗС може спричинити затримку росту та розвитку у дитячому віці, бути тератогенним, викликати розлади шлунку, діарею та блювоту [23]. Крім того, дослідження на тваринах, у раціон яких додавали ЖЗС, показали збільшення маси тіла, що вказує на ризик ожиріння [20, 24–25]. Попри значну кількість досліджень, деякі з них суперечливі.

Все це свідчить про те, що вплив ЖЗС на організм все ще потребує довготривалого та системного вивчення. Для уникнення погіршення здоров'я населення державам необхідно здійснювати постійний моніторинг вмісту не тільки ЖЗС, а й решти дозволених СХБ.

Ці чинники спонукали хіміків-аналітиків до створення надійних методик визначення ЖЗС, порівняння яких наведено у низці оглядових статей [27–32]. Для ідентифікації та визначення ЖЗС здебільшого використовують хроматографію, спектрофотометрію та вольтамперометрію. Вибір методу залежить від складу об'єкта аналізу та вмісту барвника. Для аналізу простих об'єктів (газовані напої без замутнювачів, льодяники, желейки) часто використовують спектрофотометрію [33–35] завдяки простоті та експресності. Метод дає змогу аналізувати складніші об'єкти, але тоді постає потреба підготовки проб, зокрема, екстракції барвника, що, в свою чергу, значно збільшує тривалість аналізу та знижує екологічність такої методики.

Серед різновидів хроматографічних методів для визначення ЖЗС переважно використовують вискоєфективну рідинну хроматографію в оберненофазовому варіанті та іон-парну вискоєфективну хроматографію [27, 36–37]. Контроль за вмістом ЖЗС у продуктах харчування в Україні здійснюється згідно ДСТУ 5051:2008 “Продукти харчові. Визначання синтетичних харчових барвників методом вискоєфективної рідинної хроматографії” [38]. Хроматографічні методики визначення ЖЗС відзначаються високою чутливістю та селективністю, що дає змогу одночасно визначати СХБ у їхніх бінарних, тернарних та складніших сумішах [39–40]. Водночас метод має кілька обмежень: дороговартісне обладнання, необхідність використання високоочищених розчинників та тривала пробопідготовка об'єктів аналізу.

Вольтамперометрія – метод, який стрімко розвивається останніми десятиріччями. Її успішно використовують для визначення синтетичних харчових барвників, зокрема ЖЗС [8, 41–42], про що свідчить і окрема бібліометрична публікація [43]. Вольтамперометричне визначення ЖЗС

базується на електрохімічному відновленні азогрупи або окисненні гідроксигрупи. Серед різновидів методу здебільшого використовують вольтамперометрію з лінійною швидкою розгорткою (ВАЛШ), диференціальну імпульсну (ДІВ), квадратно-хвильову (КХВ) та вольтамперометрію з адсорбційним накопиченням [30], а серед робочих електродів – висячу ртутну краплю [44], алмазний, легований бором [45], скловуглецевий [46–48], вуглецевий пастовий [49–50]. Крім того, для покращення чутливості та селективності поверхню електродів модифікують різними модифікаторами: багатшаровими вуглецевими нанотрубками [51–53], β -циклодекстрином [54], а останніми роками особливої популярності набула модифікація поверхні наночастинками оксидів металів [55–58].

Вольтамперометричний метод аналізу дає змогу достовірно визначати барвник в широкому діапазоні концентрації у найрізноманітніших продуктах харчування, як з простою основою (напої, льодяники), так і з складною (желе, кондитерські вироби, соуси, лікарські засоби), не потребує довготривалої пробопідготовки, використання органічних розчинників та дороговартісного обладнання.

Окремої уваги заслуговують електроди на основі твердої амальгами срібла, які себе добре зарекомендували для визначення СХБ [59–60]. Перевага таких електродів – широкий діапазон негативних потенціалів, низький фоновий сигнал, легка та проста конструкція, механічна стійкість, можливість простого та швидкого очищення поверхні у робочому розчині. Все це вказує на те, що такі електроди є нетоксичною альтернативою ртутним електродам [61].

Цю роботу присвячено вивченню електрохімічного відновлення ЖЗС на стаціонарному твердому амальгамному електроді та розробці нових методик його визначення у напоях, льодяниках та лікарських засобах.

Матеріали та методи дослідження

Реактиви та обладнання

У роботі використовували стандарт ЖЗС з вмістом барвника 90.0% у формі натрієвої солі (виробник Sigma-Aldrich, США). Для приготування стандартного розчину з концентрацією ЖЗС $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л точну наважку кількісно переносили в мірну колбу місткістю 25.0 мл, розчиняли у двічі дистильованій воді та доводили до позначки за кімнатної температури, ретельно перемішували. Для отримання робочих розчинів ЖЗС зі стандартного розчину мірною піпеткою відбирали необхідну аліквоту, яку переносили у мірну колбу та розбавляли двічі дистильованою водою. Універсальну буферну суміш (УБС) готували згідно рекомендацій [62].

Для вольтамперометричних досліджень використовували цифрові вольтамперометричні

установки MTech PGP-550 fast та POL-22 з триелектродною електролітичною коміркою з насиченим каломелевим електродом порівняння та платиновим допоміжним електродом [63]. Робочими електродами були ртутний краплинний (р.к.е., $A_{\text{геом}} = 2.08 \text{ мм}^2$) або стаціонарні тверді електроди на основі твердої амальгами срібла – з полірованою поверхнею (п-АЕ, $A_{\text{геом}} = 0.21 \text{ мм}^2$) та модифікований ртутним меніском (м-АЕ).

Перед початком роботи п-АЕ полірували дрібнодисперсним оксидом алюмінію. Для отримання ртутного меніска (м-АЕ) до полірованої поверхні АЕ доєднували краплю ртуті (краплю отримували з капіляра р.к.е.). Активували м-АЕ та п-АЕ електрохімічно – занурювали у 0.2 М розчин KCl та накладали потенціал -2.2 В протягом 5 хв. Поверхню АЕ очищали електрохімічно перед кожним вимірюванням. Очищення поверхні передбачало накладання від'ємного потенціалу впродовж 30 с. Значення потенціалу вибирали з урахуванням рН розчину так, щоб воно було на 50–100 мВ зсунуте анодно порівняно з потенціалом виділення водню. За допомогою цієї процедури поверхня електрода очищується від речовин, які можуть адсорбуватися і пасивувати її [64–66].

Розчинений кисень з електролітичної комірки усували пропусканням через розчин очищеного аргону впродовж 10 хв та реєстрували вольтамперограми.

Спектрофотометричні дослідження виконували на спектрофотокolorиметрі SPEKOL-11 у кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм. Значення рН контролювали потенціометрично рН-метром рН-150 MI з комбінованим скляним електродом.

Об'єкти аналізу та їхня пробопідготовка

Для апробації розроблених методик підібрали у торгових та аптечних мережах України зразки напоїв та лікарських засобів, які містять у своєму складі ЖЗС.

Підготовка напоїв та рідких льодяників полягала у дегазації (за необхідності) шляхом витримування розчину у склянці впродовж 20 хв з перемішуванням магнітною мішалкою. Аліквоту дегазованого розчину переносили в мірну колбу місткістю 25.0 мл, додавали 10.0 мл УБС, двічі дистильованою водою доводили до позначки та перемішували. Отриманий розчин переносили в електролітичну комірку.

Підготовка таблеток. Зважували 10 таблеток, середня маса однієї таблетки становила 1.0 г. Таблетки переносили у фарфорову ступу та розтирали до однорідної маси. Відбирали пробу масою, приблизно 0.2 г, яку переносили у центрифужну пробірку, додавали 4 мл 0.2 М розчину хлоридної кислоти, ретельно перемішували за допомогою шейкера, потім центрифугували протягом 5 хв зі швидкістю 5000 об/хв. Забарвлений розчин декантували у мірну колбу місткістю 50.0 мл. Далі додавали

4 мл двічі дистильованої води та повторювали процедуру центрифугування ще 4 рази, до повного знебарвлення нерозчинної основи. Усі екстракти збирали у мірну колбу, вміст якої доводили до позначки двічі дистильованою водою. З отриманої проби відбирали аліквоту, яку переносили у мірну колбу місткістю 25.0 мл, додавали 10 мл УБС та доводили до позначки двічі дистильованою водою. В отриманому розчині реєстрували вольтамперограми як описано вище.

Підготовка саше. Саше ретельно перемішували в упаковці, відбирали пробу масою приблизно 6 г та розчиняли її в 10 мл двічі дистильованої води. Розчин кількісно переносили у мірну колбу місткістю 50.0 мл та доводили до позначки двічі дистильованою водою. Далі з одержаного розчину відбирали аліквоту 10.0 мл та переносили у мірну колбу місткістю 25.0 мл, додавали 10.0 мл УБС і доводили до позначки двічі дистильованою водою. В отриманому розчині реєстрували вольтамперограми як описано вище.

Підготовка льодяників. Зважували 5 льодяників, середня маса одного льодяника становила 1.6 г. Льодяники переносили у склянку, додавали 15 мл двічі дистильованої води та поміщали на магнітну мішалку до повного розчинення (орієнтовно 15 хв). Отриманий розчин кількісно переносили у мірну колбу місткістю 25.0 мл та доводили об'єм до позначки двічі дистильованою водою. З колби відбирали аліквоту розчину, яку переносили у мірну колбу об'ємом 25.0 мл, додавали 10 мл УБС і доводили до позначки двічі дистильованою водою. В отриманому розчині реєстрували вольтамперограми.

Градувальні графіки методом ДІВ отримували за таких інструментальних параметрів: амплітуда імпульсу 100 мВ, зміна потенціалу в основі імпульсу 20 мВ, тривалість імпульсу 50 мс, тривалість паузи між імпульсами 100 мс. Всі визначення в об'єктах проводили методом багатьох добавок.

Для перевірки правильності результатів вольтамперометричного визначення ЖЗС використали незалежну екстракційно-фотометричну методику [67]. У пробірку ємністю 25 мл вносили аліквоту розчину аналізованого продукту (від 0.5 до 5.0 мл), додавали висоложуючий агент амоній сульфат до насичення, про що свідчила наявність кількох кристаликів, які не розчиняються (приблизно 7.5 г). Після цього додавали 3.0 мл ацетону та легко струшували впродовж приблизно 1 хв. Далі суміш залишали до розділення фаз. Органічну фазу обережно відбирали піпеткою та переносили у кювету з товщиною світлопоглинального шару 10 мм. Вміст барвника обчислювали способом градувального графіка. Для цього готували серію стандартних розчинів з концентраціями ЖЗС від 5.0 до 80.0 мкг/мл. З аліквотами стандартного розчину, поміщеного у пробірку з корком, виконували аналогічні операції, як з аналізованим

розчином. Вимірювали оптичну густину екстрактів у максимумі їхнього поглинання ($\lambda_{\max} = 486 \text{ нм}$) відносно ацетону.

Результати досліджень та їх обговорення

Вибір оптимальних умов відновлення ЖЗС

ЖЗС легко відновлюється на амальгамних електродах та р.к.е. з утворенням одного катодного піка (рис. 1). Зі збільшенням кількості металічної ртуті в складі електрода пік відновлення зсувається до більших потенціалів. Різниця у значеннях струмів відновлення на різних електродах пов'язана зі значною різницею у їхніх геометричних та електроактивних площах [59]. Співвідношення струмів піків відновлення ЖЗС на трьох типах електродів ($n\text{-AE}:m\text{-AE}:p.k.e.$) становить 1:10.6:41.8, попри значну різницю у струмах відновлення між р.к.е. та $n\text{-AE}$ густина струмів майже однакова, що вказує на те, що зменшення кількості металічної ртуті у складі електрода, не створює перешкоди для вольтамперометричного визначення ЖЗС.

Піки відновлення ЖЗС на усіх типах електродів мають форму гострого рівнобедреного трикутника, що вказує на те, що процес відновлення ускладнений адсорбцією.

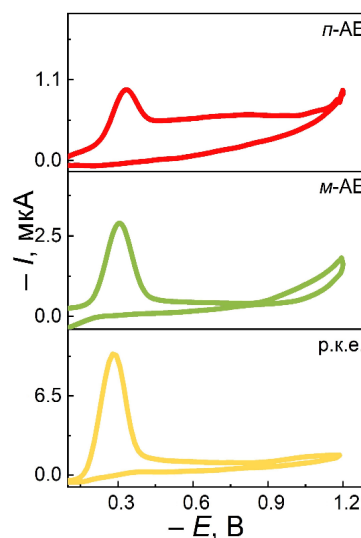


Рис. 1. Вольтамперограми у розчині ЖЗС на $n\text{-AE}$, $m\text{-AE}$ та р.к.е. $c(\text{ЖЗС}) = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $v = 1.0 \text{ В/с}$, для $m\text{-AE}$ та $n\text{-AE}$ $-E_{\text{нак}} = -0.05 \text{ В}$, $t_{\text{нак}} = 15 \text{ с}$.

Вибір рН. На аналітичний сигнал суттєво впливає кислотність середовища. Вплив рН дослідили у межах рН 2.0–8.0, яке забезпечували УБС. На вольтамперограмах простежували один чіткий пік відновлення ЖЗС у всьому досліджуваному діапазоні (рис. 2а), максимальне значення струму фіксували за рН 4.0, яке обрали оптимальним для подальших досліджень. Зі зміною кислотності середовища від кислого до лужного потенціал піка зсувався від -0.14 В за рН 2.0 до -0.57 В за рН 8.0 (рис. 2б), така тенденція свідчить про участь протонів у електрохімічній реакції відновлення.

Вплив швидкості сканування та параметрів адсорбційного накопичення. Вплив швидкості сканування досліджували в межах 0.25–5.0 В/с. Зі збільшенням швидкості сканування висота піку збільшується, а потенціал зсувається катодно. На вольтамперограмах простежували один пік відновлення. Залежність $\lg I_p = f(\lg v)$ лінійна, а тангенс кута нахилу цієї залежності становить 0.78 і свідчить, що процес відновлення лімітується адсорбцією. Отже, для аналізу об'єктів з невеликим умістом ЖЗС можна використати адсорбційне накопичення барвника на поверхні робочого електрода.

Тривалість ($t_{\text{нак}}$) і потенціал ($E_{\text{нак}}$) накопичення є впливовими чинниками. Зі збільшенням $t_{\text{нак}}$ збільшується струм відновлення, найбільший струм відновлення фіксували за 140 с, подальше збільшення тривалості накопичення практично не впливає на значення струму (рис. S1a). Очевидно, причиною цього може бути повне заповнення поверхні електрода аналітом. Із зменшенням потенціалу накопичення струм зменшується (рис. S1б), тому для подальших досліджень обрали потенціал накопичення -0.03 В, за якого простежували один чіткий та добре повторюваний катодний пік.

Метрологічні параметри визначення ЖЗС методами ВАЛШ та ДІВ

Рутинний аналіз напоїв та продуктів харчування на вміст ЖЗС не потребує методик з дуже низькою межею визначення, оскільки вміст барвника в таких продуктах достатньо великий. Однак на вольтамперограмах, які отримано без накопичення, струм відновлення ЖЗС досить малий, що може ускладнювати вимірювання. Тому всі градувальні графіки з використанням АЕ отримували при адсорбційному накопиченні барвника тривалістю 60 с за $E_{\text{нак}} = -0.03$ В (рис. 3). Натомість для аналізу об'єктів з низьким вмістом ЖЗС межу визначення можна легко знизити шляхом збільшення тривалості накопичення.

Градувальні графіки отримували на трьох типах робочих електродів – *m*-АЕ, *p*-АЕ та р.к.е. методами ВАЛШ та ДІВ за рН 4.0 для амальгамних електродів та рН 5.9 для р.к.е., що зумовлено більшим струмом відновлення.

Параметри лінійної залежності обчислювали методом найменших квадратів, використовуючи пакет інструментів програми Origin 2018. Межу виявлення (LOD) та межу визначення (LOQ) обчислювали як $3.3 \cdot Sa/b$ і $10 \cdot Sa/b$, відповідно, де Sa – залишкове стандартне відхилення параметра a , b – кутовий коефіцієнт залежності.

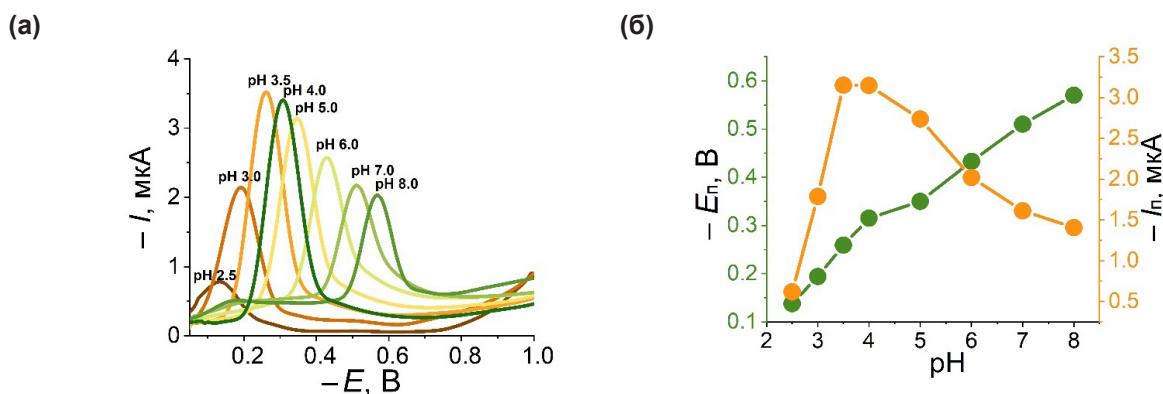


Рис. 2. Вольтамперограми *m*-АЕ у розчині ЖЗС за різного рН середовища (а) та залежності потенціалу і струму піків відновлення, які їм відповідають (б). $c(\text{ЖЗС}) = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $v = 1$ В/с, $E_{\text{нак}} = -0.05$ В, $t_{\text{нак}} = 30$ с.

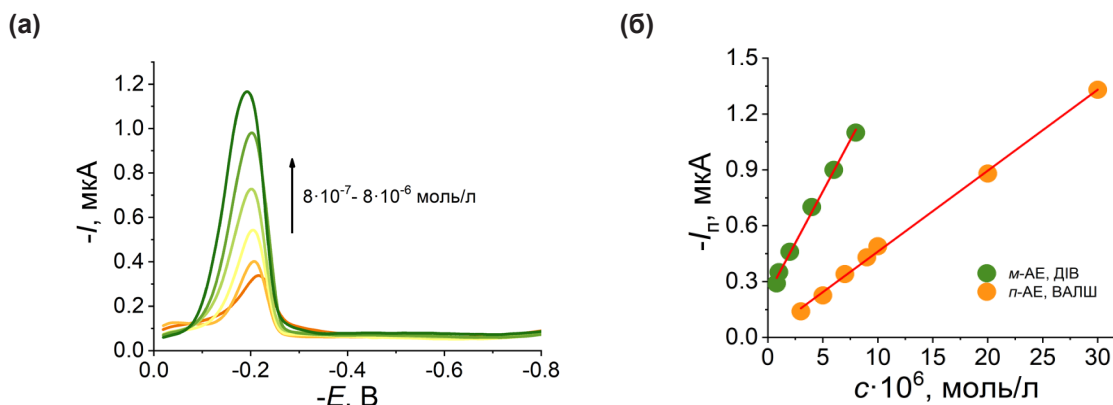


Рис. 3. Вольтамперограми *m*-АЕ у розчині ЖЗС за різної концентрації методом ДІВ (а) та градувальні графіки для визначення ЖЗС методами ВАЛШ та ДІВ (б).

Отримані графіки характеризуються діапазоном лінійності у понад один порядок. Завдяки адсорбційному накопиченню на *m*-АЕ та методу ДІВ вдається досягнути практично такої ж чутливості та межі визначення, що і на р.к.е. (табл. 1). На *p*-АЕ отримали лінійну залежність для дещо більших концентрацій барвника, тому такий електрод зручно використовувати для аналізу об'єктів з великим вмістом ЖЗС без попереднього розбавлення проб.

Повторюваність

Для дослідження повторюваності аналітичного сигналу реєстрували двадцять вольтамперограм в одному розчині барвника з $c = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Відносне стандартне відхилення струму відновлення ЖЗС становить 4.37 % (метод ВАЛШ) та 4.52 % (метод ДІВ). Така повторюваність свідчить про придатність запропонованого підходу для визначення барвника та вказує на відсутність забруднення поверхні електрода продуктами електрохімічної реакції.

Використання результатів дослідження в аналізі

Селективність вольтамперометричного визначення ЖЗС. Продукти харчування, напої та ліки здебільшого містять складну та багатокомпонентну основу, що може значно ускладнювати пробопідготовку та аналіз. Основа може складатися з великої кількості різних речовин: цукор, підсолоджувачі, консерванти, стабілізатори, замутнювачі, загущувачі, спирт, природна сировина тощо. Тому було досліджено вплив деяких компонентів, які наявні в складі аналізованих об'єктів. Концентрацію сторонніх компонентів у модельних розчинах розраховували, виходячи із їхнього можливого вмісту у продукті.

Досліджували вплив компонентів методом ВАЛШ з *m*-АЕ на фоні УБС за рН 4.0. У мірних колбах місткістю 25.0 мл готували серію розчинів барвника з однаковою концентрацією ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), в кожному з колб, окрім першої, вводили розраховану кількість стороннього компоненту, отримані розчини по чергово переносили в електрохімічну комірку, видаляли розчинений кисень та реєстрували вольтамперограми.

Вважають, що якщо зміна струму не перевищує

5% за наявності сторонньої речовини, то ця речовина не заважає визначенню. Результати такого дослідження наведено у табл. S1. Для всіх компонентів, окрім етилового спирту, зміна струму не перевищила 5%. Наявність етилового спирту знижувала сигнал на 15%, що можна пояснити зменшенням адсорбції барвника.

Визначення вмісту ЖЗС у напоях та льодяниках

Перед визначенням вмісту ЖЗС проби готували, як описано в розділі 2. Для всіх зразків простежували один чіткий пік відновлення ЖЗС, що вказує на відсутність матричних впливів. Вміст ЖЗС визначали способом багатьох добавок (рис. 4), якщо іншого не вказано. Результати вольтамперометричного визначення порівнювали з результатами незалежної екстракційно-фотометричної методики та з результатами полярографічного визначення (табл. 2). Визначення у напоях проводили методом ДІВ, а у льодяниках методом ВАЛШ з адсорбційним накопиченням.

Для порівняння результатів, одержаних незалежно, використали тести Стюдента та Фішера. Порівнювали обчислене для експериментальних результатів $t_{\text{екс}}$ з табличним значенням $t_{\text{крит}}$ (табл. 2), значення $t_{\text{екс}}$ не перевищили критичного значення 2.78 для всіх зразків, що свідчить про відсутність систематичних похибок визначення. Результати *F*-тесту не перевищують критичного значення 19.25.

Отриманий вміст ЖЗС у напоях та рідких льодяниках не перевищує МДР, який для таких категорій продуктів становить 200 мг/л та 300 мг/л відповідно. Крім того, результати таблиці 2 порівняли з ДДС. Для порівняння обрали дві вікові групи споживачів: дітей молодшого шкільного віку 9-ти років, середня маса тіла яких становить 29.9 кг, та 13-річних підлітків – 46.9 кг, відповідно [68–69], які є головними споживачами солодких газованих напоїв. Припустили, що дитина може спожити за добу 0.5 л напою, а підліток, відповідно, 1 л. В такому разі частка спожитого з напоєм ЖЗС становитиме 18–24% від ДДС. Це досить багато, якщо врахувати, що так само інші синтетичні харчові барвники можуть потрапити в організм,

Таблиця 1. Характеристики градувальних графіків для визначення ЖЗС на *p*-АЕ, *m*-АЕ та р.к.е.

Параметри	Електрод		р.к.е.	
	ВАЛШ	ДІВ	ВАЛШ	ВАЛШ
рН		4.0		5.9
Потенціал піка E , В	0.31	0.20	0.33	0.48
Межі лінійної залежності, 10^{-6} моль/л	0.9–10	0.8–8.0	3.0–30	1.0–30
Параметр $a \pm \Delta a$, мкА	$(8.0 \pm 2.5) \cdot 10^{-2}$	$(2.31 \pm 0.15) \cdot 10^{-1}$	$(2.6 \pm 1.2) \cdot 10^{-2}$	$(1.9 \pm 1.0) \cdot 10^{-2}$
Параметр $b \pm \Delta b$, мкА/М	$(7.3 \pm 0.4) \cdot 10^4$	$(1.11 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(2.92 \pm 0.08) \cdot 10^4$	$(1.232 \pm 0.007) \cdot 10^5$
Коефіцієнт кореляції, <i>R</i>	0.9951	0.9981	0.9991	0.9997
LOQ, 10^{-6} моль/л	3.4	1.4	4.1	0.81
LOD, 10^{-6} моль/л	1.1	0.46	1.4	0.27

Визначення вмісту ЖЗС у лікарських засобах

ЖЗС – це один з найпопулярніших барвників для зафарбовування лікарських засобів. Ми визначали барвник у різних лікарських формах: саше, таблетках та льодяниках від болю у горлі. Компоненти лікарських засобів не впливали на вигляд вольтамперограм та результати визначення. Визначення проводили з використанням л-АЕ (таблетки) та м-АЕ (саше та льодяники), методами ВАЛШ (таблетки та льодяники) та ДІВ з адсорбційним накопиченням (саше). Результати визначення подано в таблиці 3.

Висновки

Встановлено, що ЖЗС відновлюється на поверхні твердих амальгамних електродів м-АЕ

та л-АЕ з утворенням одного катодного піка у широкому діапазоні рН, струм відновлення ЖЗС є адсорбційним, завдяки чому можливе визначення барвника методами ВАЛШ та ДІВ з адсорбційним накопиченням. На цій підставі запропоновано новий підхід для визначення ЖЗС, який ґрунтується на попередньому накопиченні аналіту на поверхні електрода. Унікальність запропонованого підходу полягає у можливості визначення ЖЗС в широкому діапазоні концентрацій – від високих (10^{-5} моль/л) до низьких (10^{-7} моль/л). Така універсальність методики дає змогу застосовувати її як для контролю продуктів з високим вмістом барвника, так і для виявлення його слідів у зразках з мінімальним вмістом, таких як відходи харчових та фармацевтичних виробництв, природні води, харчові продукти з низьким вмістом барвника.

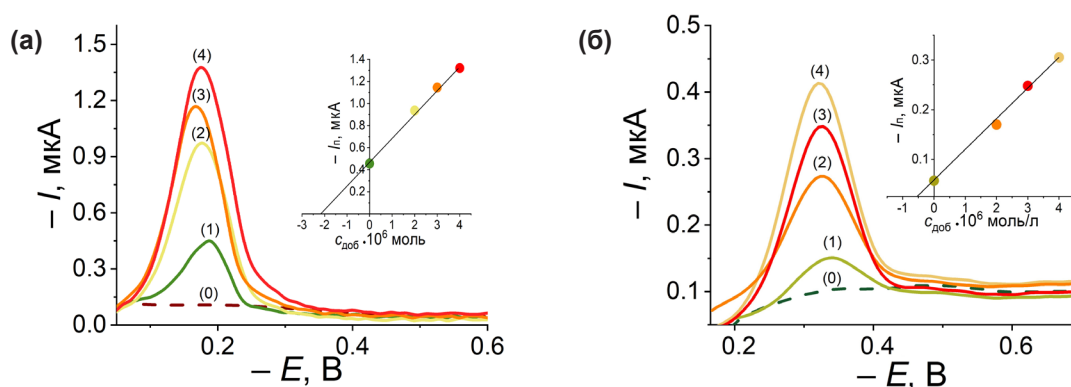


Рис. 4. Вольтамперограми та градувальний графік визначення ЖЗС у напої 1 (а) та льодяниках (б) способом багатьох добавок. (0) – фонові лінії; (1) – розчин напою 1 (а), льодяників (б); (2–4) – розчин зразка з додаваннями 2.0 , 4.0 і $6.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л стандартного розчину ЖЗС.

Таблиця 2. Результати визначення вмісту ЖЗС у напоях та рідких льодяниках ($P = 0.95$, $n = 3$).

Об'єкт	Методика	Визначено, мг/л	Критерій Стюдента ($t_{екс}$)			Критерій Фішера ($F_{екс}$)		
			ВА	ПГ	ЕФ	ВА	ПГ	ЕФ
Напій 1	ВА*	42.9 ± 1.8	–	2.02	0.29	–	1.26	2.17
	ПГ**	41.6 ± 2.1	2.02	–	1.92	1.26	–	1.73
	ЕФ***	43.1 ± 2.7	0.29	1.92	–	2.17	1.73	–
Напій 2	ВА	44.8 ± 4.7	–	0.3	1.43	–	2.28	0.18
	ПГ	45.2 ± 3.1	0.3	–	1.5	2.28	–	0.42
	ЕФ	46.5 ± 2.0	1.43	1.5	–	0.18	0.42	–
Рідкі льодяники	ВА	9.8 ± 1.4		–			–	

* ВА – вольтамперометрична, ** ПГ – полярографічна, *** ЕФ – екстракційно-фотометрична

Таблиця 3. Результати визначення вмісту ЖЗС у лікарських засобах ($P = 0.95$, $n = 3$).

Об'єкт	Методика	Визначено, мг	Критерій Стюдента ($t_{екс}$)	Критерій Фішера ($F_{екс}$)
Льодяники	ВА	$0.105 \pm 0.009^*$	0.76	1.65
	ПГ	0.103 ± 0.007		
Таблетки	ВА	$3.47 \pm 0.15^{**}$	–	–
Саше	ВА	$2.32 \pm 0.17^{***}$	–	–

* в одному льодянику масою 1.6 г, ** в одній таблетці масою 1.0 г, *** в одному саше масою 23.0 г

Розроблено нові методики визначення вмісту ЖЗС у напоях, льодяниках і лікарських засобах, які було успішно апробовано на реальних зразках. Отримані результати було перевірено та підтверджено незалежною екстракційно-фотометричною методикою. Методики характеризуються достатньою чутливістю, точністю, селективністю та простотою виконання. Ще однією вагомою перевагою методик є їхня екологічність, зокрема, можливість використання полірованого амальгамного електрода (п-АЕ), який не містить металічної ртуті, що робить методику не лише ефективною, але й безпечною для довкілля.

Отже, запропонований підхід для визначення ЖЗС з використанням електродів на основі твердої амальгами срібла та розроблені методики можуть стати перспективним інструментом для забезпечення якості та безпечності харчової та фармацевтичної продукції.

Подяка

Висловлюємо щирю подяку Збройним Силам України. Саме завдяки захисникам та захисницям, які сьогодні стоять на бойовому посту, захищаючи територіальну цілісність та національні інтереси України, стали можливими наші дослідження.

Також ми вдячні професору Богдану Йосипчуку та докторці філософії Софії Творинській з Інституту фізичної хімії імені Ярослава Гейровського Чеської академії наук за надані електроди.

Дослідження профінансовано Міністерством освіти і науки України (номер держреєстрації 0116U001541).

Література

1. Kobun, R.; Prabakaran, P. P.; Siddiquee, S.; Shaarani, S.M. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products – a review. *Trends in Analytical Chemistry*. 2016, 85, 47–56.
2. Gómez, M.; Arancibia, V.; Aliaga, M.; Núñez, C.; Rojas-Romo, C. Determination of Sudan I in drinks containing Sunset yellow by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chemistry*. 2016, 212, 807–813.
3. Williams, M. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 14th Edition. Merck Inc., Whitehouse Station/Rahway/ New Jersey, October 2006.
4. PubChem. Sunset Yellow FCF. Nih.gov. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sunset-Yellow-FCF#section=Physical-Description> (date accessed 06.11.2024).
5. Scientific Opinion on the Re-Evaluation of Sunset Yellow FCF (E 110) as a Food Additive. *EFSA Journal*. 2009, 7 (11), 1330.
6. Revised Exposure Assessment for Sunset Yellow FCF Based on the Proposed Revised Maximum Permitted Levels of Use as a Food Additive. *EFSA Journal* 2011, 9 (9), 2349.
7. Derzhavnyi reiestr likarskykh zasobiv Ukrainy. Drlz.com.ua. <http://www.drlz.com.ua/ibp/ddsitesite.nsf/all/index?opendocument> (date accessed: 06.11.2024) (in Ukrainian).
8. Dubenska, L. O.; Dmukhailo, A.V.; Tvorynska, S.I.; Rydchuk, P.V.; Dubenska, L.V.; Synthetic Food Dyes – Some Aspects of Use and Methods of Determination. *Methods and objects of chemical analysis*. 2020, 15 (1), 5–20. (in Ukrainian).
9. Bampidis, V.; Azimonti, G.; Bastos, M.L.; Christensen, H. Safety and Efficacy of a Feed Additive Consisting of Sunset Yellow FCF for Cats and Dogs, Ornamental Fish, Grain-Eating Ornamental Birds and Small Rodents (Sensient Colours Europe GmbH). *EFSA Journal*. 2022, 20 (5), 7266.
10. Safety evaluation of certain food additives and contaminants: prepared by the Seventy fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). World Health Organization, Geneva, 2012, 825 p.
11. GSFA Online Food Additive Details for Sunset yellow FCF. Fao.org. <https://www.fao.org/gsfonline/additives/details.html?id=124&print=true> (date accessed: 06.11.2024).
12. Pigłowski, M.; Śmiechowska, M. Notifications Related to Fraud and Adulteration in the Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF) in 2000–2021. *Sustainability*. 2024, 16 (15), 6545–6545.
13. Too high content of colour E 110 – Sunset Yellow FCF in candy originating in the USA. *Food.ec.europa.eu*. <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/notification/655197> (date of access: 06.11.2024).
14. Undeclared colour yellow SY (E 110) and ponceau 4R (E 124) in lollipop form China, via Czech Republic. *Food.ec.europa.eu*. <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/notification/676870> (date of access: 06.11.2024).
15. Too high content of colour E 102 – tartrazine (124.3 mg/kg – ppm) and of colour E 110 – Sunset Yellow FCF (199.5 mg/kg – ppm), undeclared colour E 133 – Brilliant Blue FCF (20.2 mg/kg – ppm) and unauthorised use of colour E 127 – erythrosine (21.5 mg/kg – ppm) in candies from the United States. *Food.ec.europa.eu*. <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/notification/446419> (date of access: 06.11.2024).
16. Too high content of undeclared colour E 110 – Sunset Yellow FCF in Orange Fruit Drink from Syria. *Food.ec.europa.eu*. <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/notification/436835> (date of access: 06.11.2024).
17. Alto contenuto di E 110 in bevanda analcolica/ too high content E 110 (Sunset yellow FCF) in soft drink. *Food.ec.europa.eu*. <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/notification/508391> (date of access: 06.11.2024).
18. Feitosa, L. C. A.; Rodrigues, P. D. S.; Da Silva, A. S. et al. Estimate of the Theoretical Maximum

Daily Intake of Sunset Yellow FCF by the Brazilian Population. *Food Addit. Contam., Part A*. 2017, 34 (5), 687–694.

19. McCann, D.; Barrett, A.; Crumpler, B.; et al. Food Additives and Hyperactive Behaviour in 3-Year-Old and 8/9-Year-Old Children in the Community: A Randomised, Double-Blinded, Placebo-Controlled Trial. *The Lancet*. 2007, 370 (9598), 1560–1567.

20. Şensoy, E. Comparison of the Effect of Sunset Yellow on the Stomach and Small Intestine of Developmental Period of Mice. *Heliyon*. 2024, 10(11), e31998.

21. Khayyat, L.; Essawy, A. E.; Sorour, J. M. Sunset Yellow and Allura Red Modulate Bcl2 and COX₂ Expression Levels and Confer Oxidative Stress-Mediated Renal and Hepatic Toxicity in Male Rats. *Peer J*. 2018, 6:e5689.

22. Miller, M.D.; Steinmaus, C.; Golub, M. S.; et al. Potential Impacts of Synthetic Food Dyes on Activity and Attention in Children: a Review of the Human and Animal Evidence. *Env. Health*. 2022, 21, 45.

23. Monisha, B.; Sridharan, R.; Kumar, P. S.; et al. Sensing of Azo Toxic Dyes Using Nanomaterials and its Health Effects – a Review. *Chemosphere*. 2023, 313, 137614.

24. Sadek, D. R.; Wahab, M. A.; Moussa, M.; et al. Comparative Study of the Toxic Effects of Monosodium Glutamate and Sunset Yellow on the Structure and Function of the Liver, Kidney, and Testis and the Possible Protective Role of Curcumin in Rats. *Egyptian J. of Hist.* 2022, 46(4), 2094–2113.

25. Elbanna, K.; Sarhan, O. M.; Khider, M.; et al. Microbiological, Histological, and Biochemical Evidence for the Adverse Effects of Food Azo Dyes on Rats. *J. Food Drug Anal.* 2017, 25(3), 667–680.

26. Pro zatverdzhennia Vymoh do kharchovykh aromatyzatoriv, Vymoh do kharchovykh dobavok ta Vymoh do kharchovykh enzymiv. Nakaz Ministerstva Okhorony Zdorovia Ukrainy № 45 vid 08.01.2024 [Online]. (in Ukrainian). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0119-24#n4>

27. Kucharska, M.; Grabka, J. A Review of Chromatographic Methods for Determination of Synthetic Food Dyes. *Talanta*. 2010 80(3), 1045–1051.

28. Yamjala, K.; Nainar, M. S.; Ramiseti, N. R. Methods for the Analysis of Azo Dyes Employed in Food Industry. *Food Chemistry*. 2016, 192, 813–824.

29. Kaur, A.; Gupta, U. The Review on spectrophotometric Determination of Synthetic Food Dyes and Lakes. *Gazi University Journal of Science*. 2012, 25, 579–588.

30. Vladislavić, N.; Buzuk, M.; Rončević, I. Š.; Brinić, S. Electroanalytical Methods for Determination of Sunset Yellow – a Review. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018, 13(7), 7008–7019.

31. Rovina, K.; Prabakaran, P. P.; Siddiquee, Sh.; Md Shaarani, Sh. Methods for the Analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in Food and Beverage Products. *Trends Anal. Chem.* 2016, 85-Pt B, 47–56.

32. Kobun, R.; Anak Acung, L.; Siddiquee, Sh.; et al. Extraction and Analytical Methods for Determination of Sunset Yellow (E110) – a Review. *Food Anal. Methods*. 2017, 10, 773–787.

33. Sidorova, L. P.; Vishnikin, A. B.; Sidorova, M. G. Simultaneous Determination of Synthetic Food Dyes in Binary Mixtures by Mean Centering and Ratio Difference Methods. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2022, 30 (2), 298–306. (in Ukrainian).

34. Güray, T. Spectrophotometric Determination of Sunset Yellow (E-110) in Powdered Beverages and Pharmaceutical Preparations after Cloud Point Extraction Method. *JOTCSA*, 2018, 5(2), 479–492.

35. Asadollahi, B.; Sohrabi, M. R.; Mofavvaz, S. Rapid Simultaneous Spectrophotometric Determination of Food Dyes in Soft Drink Using Continuous Wavelet Transform and Multivariate Calibration Methods. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2022, 41(5), 1682–1693.

36. de Oliveira, J.B.; Lopes, L.S.; da Costa, F.C.; et al. Study on the Combination of Multi-wavelength Calibration and Liquid Chromatography with UV–Vis Detector for the Determination of the Synthetic Dye Sunset Yellow FCF in Soft Drinks. *Chromatographia*. 2024, 87, 137–144.

37. Oymak, T.; Dural, E. Determination of Sunset Yellow, Allura Red, and Fast Green Using a Novel Magnetic Nanoabsorbent Modified with *Elaeagnus angustifolia* Based on Magnetic Solid-Phase Extraction by HPLC. *Braz. J. Pharm. Sci.* 2022, 58, e20884.

38. DSTU 5051:2008 Produkty kharchovi. Vyznachannia syntetychnykh kharchovykh barvnykiv metodom vysokoelektyvnoi ridynnoi khromatohrafii (in Ukrainian).

39. Alp, H.; Başkan, D.; Yaşar, A.; et al. Simultaneous Determination of Sunset Yellow FCF, Allura Red AC, Quinoline Yellow WS, and Tartrazine in Food Samples by RP-HPLC. *Journal of Chemistry*. 2018, 2018, 1–6.

40. Agbokponto, J. E.; Kpaibe, A. P. S.; Yemoa, L. A.; et al. Simultaneous Determination by HPLC-UV Vis of Tartrazine and Sunset Yellow in Soft Drinks Sold in Benin. *Am. J. Anal. Chem.* 2022, 13 (08), 277–288.

41. Gonçalves-Filho, D.; Souza, D. D. Trends in Pulse Voltammetric Techniques Applied to Food-stuffs Analysis: The Food Additives Detection. *Food Chem.* 2024, 454, 139710.

42. Pysarevska, S.; Dubenska, L.; Spanik, I.; et al. Reactions of o,o'-Dihydroxy Azo Dyes with the Third Group M(III) Ions: A Spectroscopic and Electrochemical Study. *Journal of Chemistry*. 2013, 2013, 853763.

43. Zheng, Y.; Mao, S.; Zhu, J.; et al. Current Status of Electrochemical Detection of Sunset Yellow Based on Bibliometrics. *Food Chem. Toxicol.* 2022, 164, 113019.

44. Lopez-de-Alba, P. L.; Lopez-Martinez, L.; De-Leon-Rodriguez, L. M. Simultaneous Determination of Synthetic Dyes Tartrazine, Allura Red and Sunset Yellow by Differential Pulse Polarography and Partial

Least Squares. A Multivariate Calibration Method. *Electroanalysis*, 2002, 14, (3), 197–205.

45. Medeiros, R. A.; Romeu, C. L.; Fatibello-Filho, O.; et al. Simultaneous Voltammetric Determination of Synthetic Colorants in Food Using a Cathodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrode. *Talanta*. 2012, 97, 291–297.

46. Tabanlıgil Calam, T.; Taşkın Çakıcı, G. Optimization of Square Wave Voltammetry Parameters by Response Surface Methodology for the Determination of Sunset Yellow Using an Electrochemical Sensor Based on Purpald®. *Food Chem.* 2023, 404-Pt A, 134412.

47. Baytak, A.K.; Akbaş, E.; Aslanoglu, M. A Novel Voltammetric Platform Based on Dysprosium Oxide for the Sensitive Determination of Sunset Yellow in the Presence of Tartrazine. *Anal. Chim. Acta*. 2019, 1087, 93–103.

48. Pogacean, F.; Coros, M.; Mirel, V.; et al. Graphene-based Materials Produced by Graphite Electrochemical Exfoliation in Acidic Solutions: Application to Sunset Yellow Voltammetric Detection. *Microchem. J.*, 2019, 147, 112–120.

49. Ascencio-Flores, Y. F.; Carhuayal-Alvarez, S. M.; Quiroz-Aguinaga, U.; et al. Simultaneous Square Wave Voltammetry Detection of Azo Dyes Using Silver Nanoparticles Assembled on Carbon Nanofibers. *Electrochim. Acta*. 2023, 441, 141782.

50. Penagos-Llanos, J.; García-Beltrán, O.; Calderón, J.A.; et al. Simultaneous Determination of Tartrazine, Sunset Yellow and Allura Red in Foods Using a New Cobalt-Decorated Carbon Paste Electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2019, 852, 113517.

51. Zhang, W.; Liu, T.; Zheng, X.; et al. Surface-Enhanced Oxidation and Detection of Sunset Yellow and Tartrazine Using Multi-Walled Carbon Nanotubes Film-Modified Electrode. *Colloids Surf., B*. 2009, 74 (1), 28–31.

52. Sierra-Rosales, P.; Toledo-Neira, C.; Squella, J. A. Electrochemical Determination of Food Colorants in Soft Drinks Using MWCNT-Modified GCEs. *Sens. Actuators, B*. 2017, 240, 1257–1264.

53. Qiu, X.; Lu, L.; Leng, J.; et al. An Enhanced Electrochemical Platform Based on Graphene Oxide and Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite for Sensitive Determination of Sunset Yellow and Tartrazine. *Food Chem.* 2016, 190, 889–895.

54. Pliuta, K.; Snigur, D. Carbon-Paste Electrode Modified by β -Cyclodextrin as Sensor for Determination of Sunset Yellow FCF and Ponceau 4R in Soft Drinks. *Acta Chim. Slov.* 2023, 70 (1), 163–171.

55. Gimadutdinova, L.; Ziyatdinova, G.; Davletshin, R. Voltammetric Sensor Based on the Combination of Tin and Cerium Dioxide Nanoparticles with Surfactants for Quantification of Sunset Yellow FCF. *Sensors*. 2024, 24, 930.

56. Marquez-Mariño, K.; Penagos-Llanos, J.;

García-Beltrán, O.; et al. Development of a Novel Electrochemical Sensor Based on a Carbon Paste Electrode Decorated with Nd_2O_3 for the Simultaneous Detection of Tartrazine and Sunset Yellow. *Electroanalysis*. 2018, 30, 2760–2767.

57. Penagos-Llanos, J.; García-Beltrán, O.; Nágles, E.; Hurtado, J.J. 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* 2020, 32, 2174–2182.

58. Ya, Y.; Jiang, C.; Li, T.; et al. A zinc oxide nanoflower-based electrochemical sensor for trace detection of Sunset Yellow. *Sensors*. 2017, 17, 545.

59. Dmukhailo, A.; Tvorynska, S.; Dubenska L. Rapid and Straightforward Electrochemical Approach for the Determination of the Toxic Food Azo Dye Tartrazine Using Sensors Based on Silver Solid Amalgam. *J. Electroanal. Chem.* 2023, 932, 117250.

60. Tvorynska, S.; Josypčuk, B.; Barek, J.; Dubenska, L. Electrochemical Behavior and Sensitive Methods of the Voltammetric Determination of Food Azo Dyes Amaranth and Allura Red AC on Amalgam Electrodes. *Food Anal. Methods*. 2018, 12 (2), 409–421.

61. Barek, J. Voltammetric and Amperometric Applications of Silver Amalgam Electrodes for Monitoring of Reducible Organic Compounds. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2023, 170, 117416–117416.

62. Bolotov, V. V. Ed.; Yevtifieieva, O. A.; Zhukova T. V. ta in. *Analichna khimiia: navch.-dovidk. posib. dlia stud. vyshch. navch. zakl.*: Kharkiv, NFaU, 2012, 320. (in Ukrainian).

63. Laboratoriia MTech. <http://mtech-lab.com.ua/about.htm> (date accessed 06.11.2024).

64. Yosypchuk, B.; Barek, J. Analytical Applications of Solid and Paste Amalgam Electrodes. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2009, 39 (3), 189–203.

65. Yosypchuk, B.; Novotný, L. Electrodes of Nontoxic Solid Amalgams for Electrochemical Measurements. *Electroanalysis*. 2002, 14 (24), 1733–1738.

66. Yosypchuk, B.; Novotný, L. Nontoxic Electrodes of Solid Amalgams. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2002, 32 (2), 141–151.

67. Vrublevska, T. Ia., Rydchuk, P. V. Probopidhotovka v analizi ob'ektiv dovkillia: Navch.-metod. posib.: Lviv, LNU imeni Ivana Franka, 2017, 382. (in Ukrainian).

68. Omelchenko, E.; Yelizarova, O.; Polka, N.; et al. Heritability of Body Mass Index and Physical Activity in Ukrainian Adolescents. *Med. perspekt.* 2022, 27, 192–199. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.26641/2307-0404.2022.4.271223>.

69. Kaminska, T. N. Retrospective Study of Physical Development of School Children. *Neonatology, Surgery and Perinatal Medicine*. 2015, 5, 44–50. (in Ukrainian).