

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Чаш-оол

Чаш-оол Надежда Начин-ооловна

**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИАМИНАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель:

Лосев Владимир Николаевич

доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», научная лаборатория №2, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Тихомирова Татьяна Ивановна

доктор химических наук, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования, ведущий научный сотрудник

Гавриленко Наталия Айратовна

доктор химических наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, кафедра аналитической химии, профессор

Защита состоится «4» декабря 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.08

Е.В. Дорожко

Дорожко Е.В.
к.х.н, доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Для улучшения цветовых качеств безалкогольных и алкогольных напитков, различных продуктов питания (кондитерские изделия, конфеты, консервированные фрукты и овощи, колбасы, мороженое, жевательные резинки), а также лекарственных препаратов, широко используются синтетические пищевые красители. В отличие от натуральных, синтетические красители имеют более яркую и интенсивную окраску, не изменяющуюся в условиях длительного хранения, а также в условиях технологической переработки продуктов питания. Синтетические пищевые красители не являются абсолютно безвредными для здоровья человека химическими соединениями, поэтому необходим контроль за наличием и содержанием определенных синтетических пищевых красителей в продуктах питания.

Поскольку продукты питания представляют собой сложные смеси различных органических веществ (консервантов, антиоксидантов и т.п.), методики определения синтетических красителей в них требуют сложной пробоподготовки. Для определения синтетических пищевых красителей используются различные методы анализа: фотометрические, электрохимические, хроматографические, в том числе высокоэффективная жидкостная хроматография. Одним из основных методов выделения синтетических пищевых красителей из различных водных растворов после пробоподготовки продуктов питания является сорбционный метод, позволяющий выделить определяемые компоненты на небольшой массе сорбента. Высокая растворимость синтетических пищевых красителей обеспечивается наличием в их составе сильнокислотных сульфогрупп, депротонированных в широком диапазоне кислотности водных растворов. Существование синтетических пищевых красителей в водных растворах в виде анионов предполагает использование для их концентрирования сорбентов с анионообменными функциональными группами. Интенсивная собственная окраска синтетических пищевых красителей позволяет для их определения использовать фотометрический метод анализа, в том числе непосредственно в фазе сорбента. Неорганические оксиды, например, кремния и алюминия, не обладают собственной окраской и характеризуются достаточно высокой гидролитической устойчивостью в слабокислых и слабощелочных средах. В этой связи, для концентрирования синтетических пищевых красителей являются перспективными сорбенты на основе неорганических оксидов, модифицированных анионообменными группами.

Цель и задачи работы

Цель работы – исследование закономерностей сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей оксидами кремния и алюминия, нековалентно модифицированными полимерными полиаминами, и разработка методик их сорбционно-фотометрического и тест-определения в напитках и других пищевых продуктах.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Установление оптимальных условий сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей (СПК): желтого «солнечного заката» FCF (ЖСЗ), понсо 4R (П-4R), тартразина (ТАР), кармуазина (КАР), хинолинового желтого (ХЖ), индигокармина (ИНД), синего блестящего FCF (СБ) и зеленого прочного FCF (ЗП) из водных растворов сорбентами на основе оксидов кремния и алюминия, нековалентно модифицированных полимерными полиаминами;
2. Определение спектроскопических характеристик синтетических пищевых красителей, адсорбированных на поверхности модифицированных неорганических

оксидов, и их сопоставление со спектроскопическими характеристиками в водных растворах;

3. Установление условий сорбционного разделения синтетических и натуральных пищевых красителей, а также разделения смеси синтетических пищевых красителей;

4. Разработка методик сорбционно-фотометрического и тест-определения синтетических пищевых красителей в пищевых продуктах.

Научная новизна работы

Впервые для разделения, концентрирования и определения синтетических пищевых красителей, а также для их отделения от природных красителей, для разделения смеси синтетических пищевых красителей предложены сорбенты на основе оксидов кремния и алюминия, нековалентно модифицированных полимерными полиаминами: полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидином) (ПДДГ); полидиаллилдиметиламонием (ПДДА), 1,5-диметил-1,5-диазаундекаметилен полиметобромидом (ПБ).

Проведены систематические исследования влияния кислотности среды, времени контакта фаз, природы неорганического оксида, природы закрепленного полимерного полиамина, концентрации, природы и строения синтетического пищевого красителя на степень его извлечения. Синтетические пищевые красители: ЖСЗ, П-4R, ТАР, КАР, ХЖ, ИНД, СБ и ЗП сорбировались модифицированными полиаминами неорганическими оксидами из водных растворов в статическом и динамическом режимах.

Показано, что при закреплении на поверхности модифицированных полиаминами неорганических оксидов синтетические пищевые красители сохраняют свои хромофорные свойства, а их спектры поглощения в водных растворах идентичны спектрам диффузного отражения на поверхности сорбентов.

Предложены подходы по разделению натуральных и синтетических пищевых красителей, смеси синтетических пищевых красителей с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами.

Возрастание интенсивности окраски сорбентов при увеличении содержания на их поверхности синтетических пищевых красителей положено в основу методик их сорбционно-фотометрического и тест-определения. Варьирование массы сорбента и объема раствора позволяет изменять предел обнаружения и диапазон определяемых содержаний синтетических пищевых красителей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Показано, что изменение природы закрепленного на поверхности кремнезема полиамина, например, замена ПДДА на ПГМГ, позволяет расширить диапазон кислотности количественного извлечения синтетических пищевых красителей за счет его смещения в более кислую область. Концентрирование синтетических пищевых красителей на кремнеземе с закрепленными полиаминами с четвертичными аммониевыми основаниями осуществляется преимущественно за счет электростатических взаимодействий между сульфогруппами красителей и аминогруппами сорбента, а на сорбентах с гуанидиновыми группами – преимущественно за счет образования водородной связи. Красители, имеющие в своем составе большее количество сульфогрупп, более прочно закрепляются на поверхности аминированных неорганических оксидов.

Предложены схемы разделения пищевых красителей (СБ и ТАР; СБ и ИНД) в динамическом режиме с использованием сорбента SC-ПГМГ, отделения ряда синтетических пищевых красителей (ЖСЗ, ТАР и ХЖ) от природных (β -каротин, куркумин и кармин) сорбентом SC-ПДДА.

Разработан комплекс экспрессных методик сорбционно-фотометрического и тест-определения содержания красителей в пищевых продуктах.

Методология и методы диссертационного исследования

При разработке методологии исследования исходили из факта существования синтетических пищевых красителей в водных растворах в виде анионов. Поэтому для их извлечения использовали сорбенты с анионообменными функциональными группами. Синтетические пищевые красители являются водорастворимыми и имеют в водных растворах интенсивную окраску. При сорбции анионообменниками синтетические пищевые красители окрашивают сорбенты в соответствующие данным красителям цвета, что позволяет использовать для их определения, в том числе в фазе сорбента, фотометрический метод анализа. Для достижения низких пределов обнаружения красителей необходимо использовать сорбенты, не имеющие окраски. Этому условию удовлетворяют сорбенты на основе неорганических оксидов, матрица которых не имеет собственной окраски. Модифицирование неорганических оксидов водорастворимыми полиаминами, придающими их поверхности положительный заряд, позволяет получить сорбенты, не имеющие собственной окраски, обладающие анионообменными свойствами и позволяющие эффективно концентрировать анионные формы синтетических пищевых красителей. Различное количество сульфогрупп в молекулах пищевых красителей обуславливает различную эффективность их закрепления на поверхности неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, что позволяет использовать данный эффект для разделения смеси синтетических пищевых красителей. Отсутствие сульфогрупп в молекулах натуральных пищевых красителей позволяет отделить их от синтетических пищевых красителей. Интенсивная окраска синтетических пищевых красителей позволяет использовать для их определения в растворах простой и доступный спектрофотометрический метод, а в фазе сорбента – спектроскопией диффузного отражения.

Положения, выносимые на защиту

Условия сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей ЖСЗ, П-4R, ТАР, КАР, ХЖ, ИНД, СБ и ЗП неорганическими оксидами, модифицированными полиаминами.

Спектроскопические характеристики красителей, адсорбированных на поверхности сорбентов.

Условия разделения синтетических пищевых красителей и их отделения от природных красителей.

Комплекс методик сорбционно-фотометрического и тест-определения синтетических пищевых красителей в пищевых продуктах.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность полученных результатов подтверждается проведением исследований с использованием современных физико-химических методов анализа и современного аналитического оборудования. Правильность полученных результатов содержания синтетических пищевых красителей в напитках и других пищевых продуктах подтверждена методом «введено-найдено».

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, Томск, 2022 г., 2023 г., 2024 г.; VII международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая», Кызыл, 2022 г.; IV Всероссийской конференции по

аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 2023 г.; XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков с международным участием, Нижний Новгород, 2024 г.

Личный вклад автора

Автором лично синтезированы сорбенты на основе оксидов кремния и алюминия, проведен сбор и анализ литературных данных по теме исследования, выполнены эксперименты по сорбции синтетических пищевых красителей в статическом и динамическом режимах синтезированными сорбентами из модельных растворов и реальных образцов. В обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации принимали участие соавторы статей и научный руководитель.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus. Результаты работы изложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 7 тезисах докладов.

Соответствие паспорту специальности 1.4.2 - Аналитическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», п. 8 «Методы маскирования, разделения и концентрирования», п. 13 «Анализ пищевых продуктов» паспорта специальности 1.4.2 - Аналитическая химия.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 251 источника, изложена на 196 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков, 38 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе 1** (литературный обзор) приведена классификация синтетических пищевых красителей, сведения об их использовании в продуктах питания и токсикологическом воздействии на организм человека, приведены данные о способах их концентрирования и отделения от сопутствующих компонентов и методах их определения. Рассмотрены способы сорбционного концентрирования СПК с использованием сорбентов различной природы.

Глава 2 посвящена описанию использованных в работе реактивов, оборудования и методик эксперимента. Исходные вещества: желтый «солнечный закат» FCF (ЖСЗ), понсо 4R (П-4R), тартразин (ТАР), кармуазин (КАР), хинолиновый желтый WS (ХЖ), индигокармин (ИНД), синий блестящий FCF (СБ), и зеленый прочный FCF (ЗП). Исходные растворы красителей ($C_{\text{СПК}}=1,0$ г/л) готовили растворением точной навески препарата в деионизированной воде в пересчете на чистое вещество.

pH растворов создавали с помощью уксусно-ацетатного (pH 4,0-6,3) буферного раствора, а также доведением до необходимого значения pH растворами NaOH и HCl квалификации ос.ч.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали оксид алюминия (Al_2O_3), дисперсные кремнеземы различных марок: Силохром С-120 (SC), Silica gel 60 (SG), Silica gel Davisil Grade 365 (SD), Silasorb 300 (SS) и кремнеземная ткань Supersil S (SF).

Для модифицирования поверхности кремнеземов и оксида алюминия использовали 5%-ные растворы полимерных полиаминов: полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидина) (ПДДГ), полидиаллилдиметиламмония (ПДДА), гексадиметрин бромида (ПБ) в деионизированной воде.

В качестве объектов, содержащих синтетические пищевые красители, использованы безалкогольные и алкогольные напитки, желе, карамельные конфеты.

В работе использовали аскорбиновую, лимонную, бензойную кислоты, глюкозу, цитрат-ионы, кофеин квалификации «х.ч».

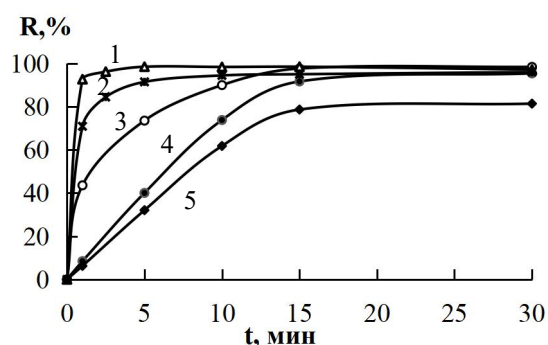
Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, США). Спектры диффузного отражения сорбентов регистрировали на спектрофотокolorиметре Пульсар (Химаавтоматика, Россия).

Для взвешивания использовали аналитические весы XP-205 (Mettler-Toledo, Швейцария).

pH растворов контролировали при помощи ионметра SevenEasy Meter S20 (Mettler-Toledo, Швейцария) с комбинированным электродом InLabExpertPro.

Прокачивание растворов через колонку осуществляли с помощью одноканального перистальтического насоса Masterflex L/S 7518-00 (Cole-Parmer Instrument Company, США).

В Главе 3 приведены исследования спектроскопических характеристик СПК в водных растворах в диапазоне от 1 М HCl до pH 9,5 и результаты определения оптимальных условий их сорбционного концентрирования. На примере извлечения красителей хинолинового желтого и синего блестящего FCF на кремнеземе и оксиде алюминия модифицированных ПГМГ и ПДДА, показано, что время установления сорбционного равновесия при извлечении красителя ХЖ сорбентами SC-ПГМГ и SC-ПДДА не превышает 5 мин (рисунок 1, кривые 1-2), а СБ - 10 мин. При переходе от оксида кремния к оксиду алюминия, модифицированному ПГМГ, время установления сорбционного равновесия при сорбции красителя СБ возрастает до 15 мин (рисунок 1, кривые 3-5). Природа полиамина не влияет на время установления сорбционного равновесия.



$C_{\text{СПК}}=4,0$ мг/л, $m_c=0,1$ г, $V_{\text{р-ра}}=10$ мл

Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения красителей ХЖ (1-2) и СБ (3-5) сорбентами SC-ПГМГ (1, 3), SC-ПДДА (2), Al_2O_3 -ПГМГ (4), Al_2O_3 (5) от времени контакта фаз

Немодифицированный кремнезем практически не извлекает краситель ЖСЗ в широком диапазоне кислотности от 1 М HCl до pH 8 (рисунок 2). Кремнеземы, модифицированные ПГМГ, количественно извлекают краситель ЖСЗ в широком диапазоне pH 1,0-8,0. Для сорбентов на основе кремнезема Силохром С-120, модифицированного ПГМГ, наблюдается минимум степени извлечения красителя ЖСЗ в диапазоне pH 2,5-4,5 (рисунок 2 а).

Сорбенты SC-ПГМГ и SC-ПДДА извлекают краситель ЖСЗ из более кислых растворов, чем сорбенты SC-ПДДА и SC-ПБ (рисунок 4 а), что может быть связано с образованием водородных связей между гидроксогруппами молекул СПК и аминогруппами полигуанидинов, закрепленных на поверхности кремнеземов. В процессе сорбции ЖСЗ поверхность сорбента SC-ПГМГ окрашивается в желтый цвет, характерный для красителя. Спектр диффузного отражения сорбента и его максимум идентичны спектру поглощения красителя ЖСЗ в водном растворе (рисунок 3).

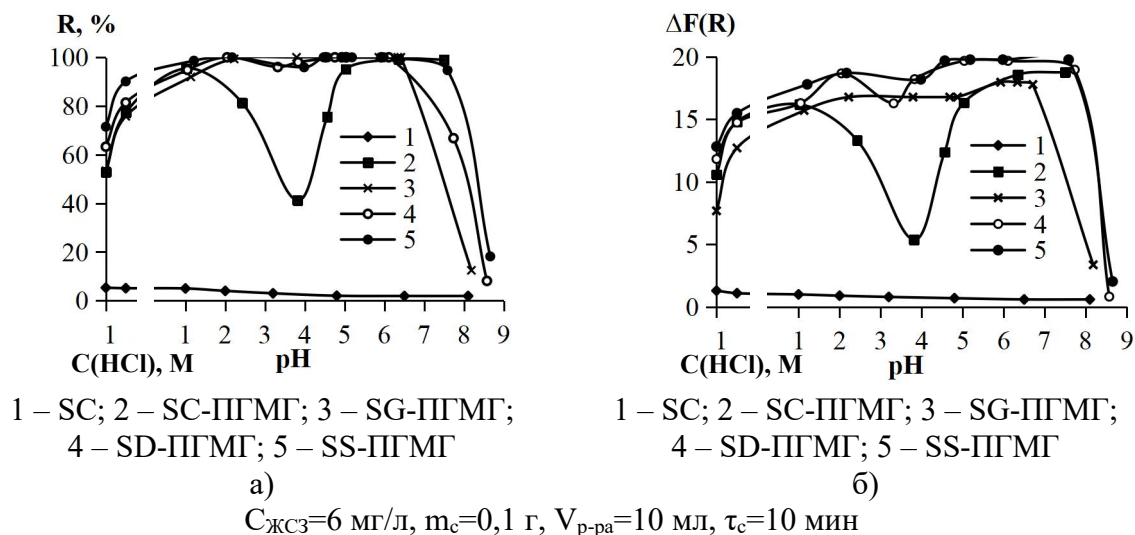


Рисунок 2 – Зависимости степени извлечения красителя ЖСЗ (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов от концентрации хлороводородной кислоты и pH

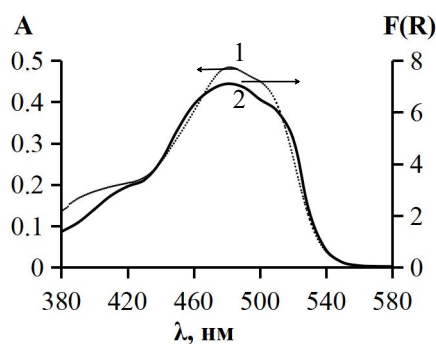
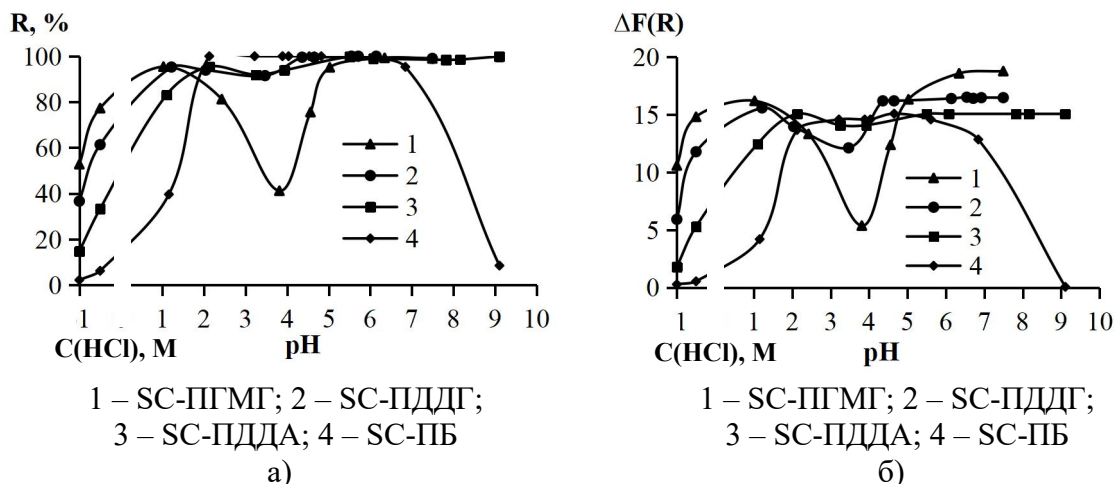


Рисунок 3 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя ЖСЗ на поверхности SF-ПГМГ (2)

$\lambda_{\text{max}}=480 \text{ нм}$

Зависимость интенсивности окраски сорбентов от pH идентична зависимости степени извлечения красителя ЖСЗ от pH (рисунок 2б и 4б). Аналогичные зависимости степени извлечения и интенсивности окраски сорбентов наблюдаются при концентрировании красителей П-4Р, ТАР, КАР, ИНД, СБ и ЗП на кремнеземах, модифицированных полиаминами. Например, количественное извлечение ($\geq 95\%$) индигокармина кремнеземами, модифицированными ПГМГ, наблюдается при pH 1,0 и pH 5,0-6,5 для SC-ПГМГ, pH 1,9-6,4 для SG-ПГМГ, pH 2,3 и pH 4,9-6,0 для SD-ПГМГ, pH 2,2-6,4 для SS-ПГМГ, а зависимости интенсивности окраски сорбентов с сорбированным ИНД от pH растворов идентичны зависимостям его степени извлечения от pH.

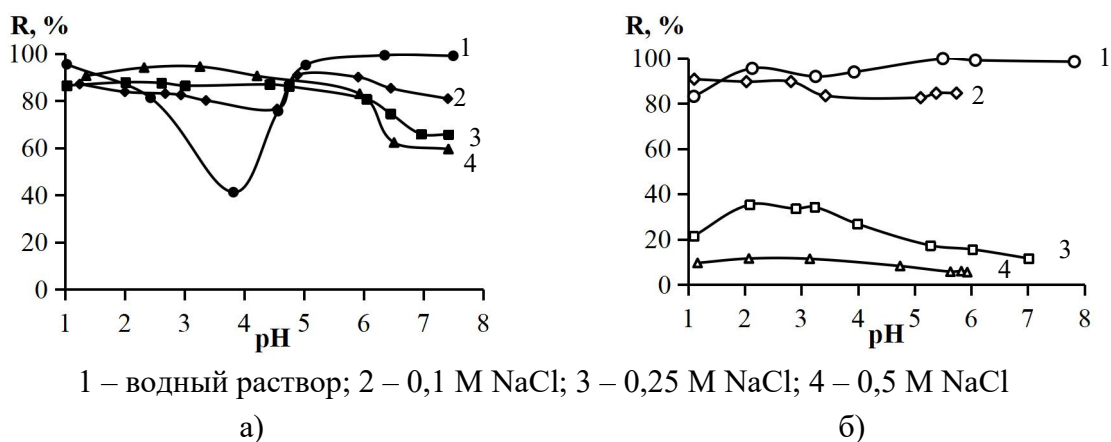
Для определения причин наличия минимума на зависимости степени извлечения красителя ЖСЗ исследовано влияние концентрации хлорида натрия на его извлечение. При сорбции красителя ЖСЗ сорбентом SC-ПГМГ из 0,1 М, 0,25 М и 0,5 М NaCl наблюдается возрастание степени его извлечения при pH < 5,0, а при pH > 5,0 наблюдается снижение степени его извлечения (рисунок 5 а). На SC-ПДДА степень извлечения красителя ЖСЗ значительно, практически на 70%, снижается с увеличением концентрации NaCl с 0,1 М до 0,25 М и далее до 0,5 М (рисунок 5 б). Аналогичные закономерности наблюдаются при извлечении красителей ТАР, КАР, ХЖ, ИНД и СБ сорбентами SC-ПГМГ и SC-ПДДА.



$C_{ЖСЗ}=6$ мг/л, $m_c=0,1$ г, $V_{p-ра}=10$ мл, $\tau_c=10$ мин

Рисунок 4 – Зависимости степени извлечения красителя ЖСЗ (а) и интенсивности окраски сорбентов (б) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

Наблюдаемые эффекты влияния концентрации хлорида натрия подтверждают различный механизм взаимодействия между закрепленными на поверхности кремнезема полиаминами и молекулами красителей. В случае сорбента SC-ПДДА на поверхности кремнезема закреплен полиамин, имеющий в своем составе группы четвертичного аммониевого основания, способного только к анионному обмену. Поэтому с увеличением концентрации хлорид-ионов, способных к конкурирующему взаимодействию с положительно заряженными четвертичными аммониевыми основаниями, наблюдается закономерное снижение степени извлечения анионных форм красителей.



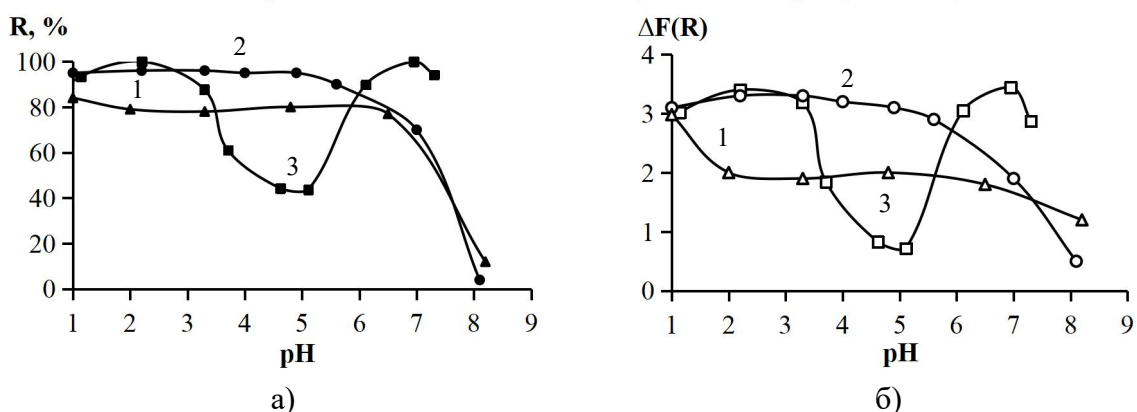
$C_{ЖСЗ}=6$ мг/л, $m_c=0,1$ г, $V_{p-ра}=10$ мл, $\tau_c=10$ мин

Рисунок 5 – Зависимости влияния солевого фона на степень извлечения красителя ЖСЗ сорбентами SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА (б) от pH

В случае сорбента SC-ПГМГ на поверхности кремнезема закреплен полиамин с гуанидиновыми группами, способными не только к электростатическому взаимодействию с сульфогруппами СПК, но и к образованию водородных связей между аминогруппами полиамина и гидроксигруппами молекул красителей, что обуславливает более высокую степень извлечения красителей в кислой области. При $pH > 5,0$ наблюдается снижение степени извлечения красителей сорбентом SC-ПГМГ при увеличении концентрации хлорида натрия. При данных значениях pH гидроксильные группы реагента депротонированы и взаимодействие между

закрепленным полигексаметиленгуанидином и красителем происходит по электростатическому механизму, поэтому повышение концентрации хлорид-ионов приводит к снижению степени извлечения красителя.

В отличие от оксида кремния, на поверхности оксида алюминия присутствуют положительно заряженные Льюисовские кислотные центры, способные к взаимодействию с отрицательно заряженными сульфогруппами реагентов, что и обуславливает достаточно высокую степень извлечения (80%) красителя ЖСЗ немодифицированным Al_2O_3 при pH 1,0-5,5 (рисунок 6 а). Активация поверхности Al_2O_3 щелочными растворами приводит к увеличению степени извлечения красителя ЖСЗ. Закрепление полиамина на поверхности оксида алюминия приводит к увеличению степени извлечения синтетических пищевых красителей (рисунок 6). Зависимости интенсивности окраски модифицированного и немодифицированного оксида алюминия после сорбции красителя ЖСЗ аналогичны зависимостям его степени извлечения от pH (рисунок 6 б). При использовании сорбента Al_2O_3 -ПГМГ наблюдается минимум степени извлечения красителя ЖСЗ в диапазоне pH 3,7-5,1 (рисунок 6 а).

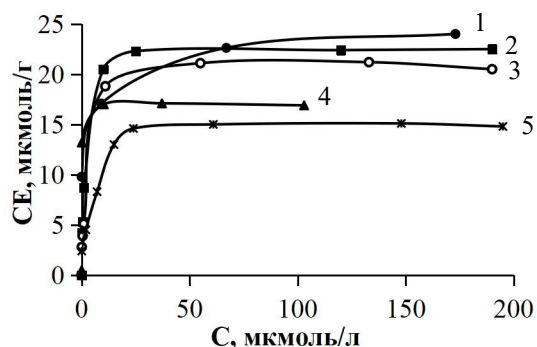


$C_{ЖСЗ}=4$ мг/л, $m_c=0,1$ г, $V_{p-ра}=10$ мл, $\tau_c=15$ мин

Рисунок 6 – Зависимости степени извлечения красителя ЖСЗ (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов Al_2O_3 (неакт) (1), Al_2O_3 (акт) (2) и Al_2O_3 -ПГМГ (3) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

Аналогичные зависимости степени извлечения от pH наблюдаются при концентрировании красителей П-4R, СБ и ЗП. В процессе сорбции красителя ЖСЗ поверхность сорбента окрашивается в желтый цвет, характерный для красителя.

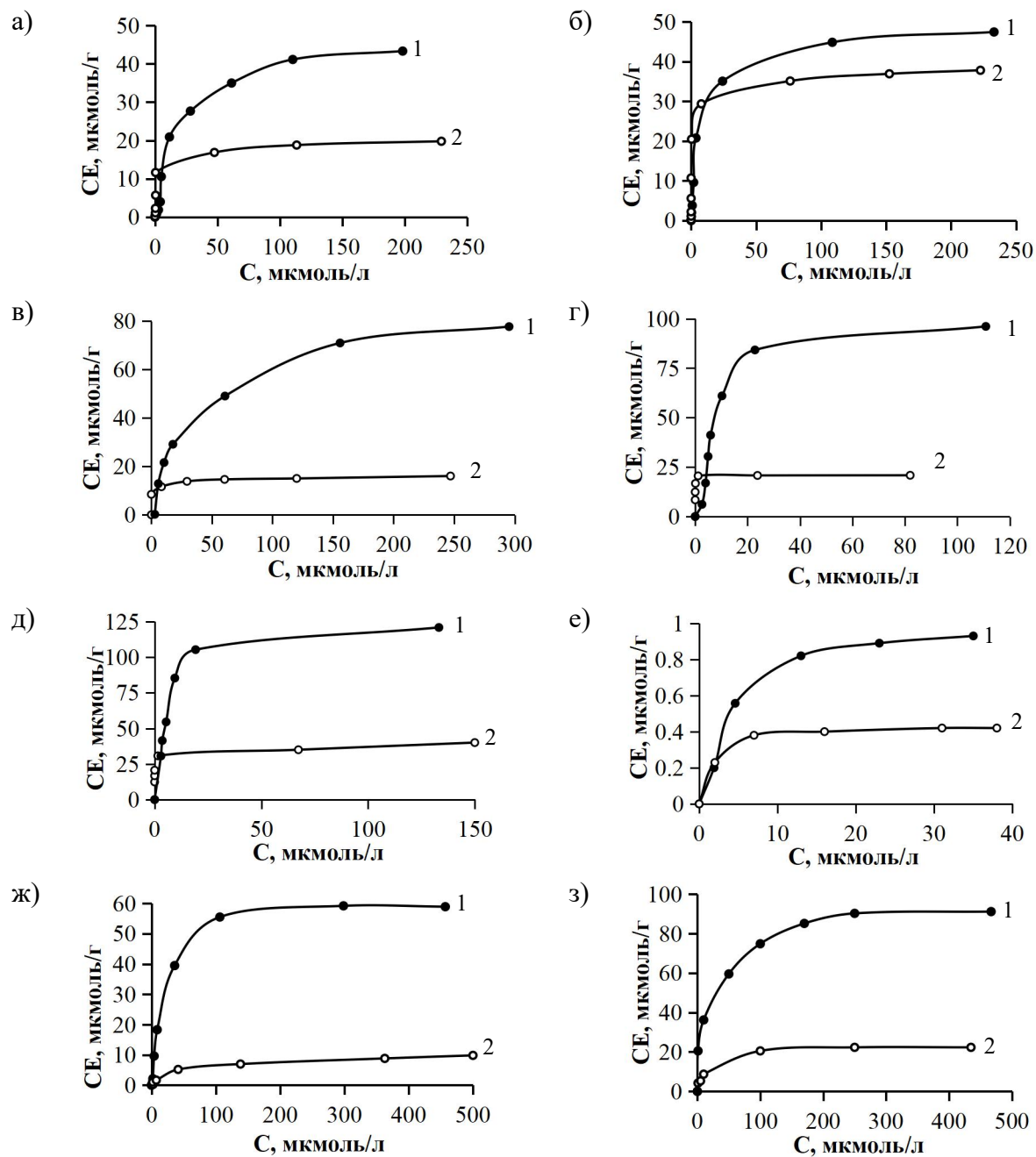
Изотермы сорбции синтетических пищевых красителей имеют L-образный вид, а сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм, зависит от размера молекул красителя и количества сульфогрупп в его составе (рисунок 7). Наибольшая сорбционная емкость ~ 21-24 мкмоль/г наблюдается для азокрасителей (ЖСЗ, П-4R, КАР), размеры молекул которых примерно одинаковые. Для больших молекул триарилметановых красителей (СБ и ЗП) сорбционная емкость составляет ~ 14-17 мкмоль/г.



1 – Кармуазин; 2 – Желтый «солнечный закат» FCF; 3 – Понсо 4R; 4 – Синий блестящий FCF; 5 – Зеленый прочный FCF

Рисунок 7– Изотермы сорбции СПК на SC-ПГМГ при pH 6,5

Поскольку на зависимостях степени извлечения красителей наблюдается две области их количественного извлечения, были построены изотермы сорбции красителя ЖСЗ при pH 1,0 и pH 6,5 на SC-ПГМГ, SG-ПГМГ, SD-ПГМГ, SS-ПГМГ, SF-ПГМГ, Al_2O_3 и Al_2O_3 -ПГМГ и pH 2,0 и pH 6,5 на SC-ПДДА (рисунок 8). Сорбционная емкость сорбента SC-ПГМГ по красителю ЖСЗ, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, при pH 1,0 и pH 6,5 составила 43,32 мкмоль/г и 19,78 мкмоль/г соответственно. Сорбционная емкость SC-ПДДА при pH 2,0 составила 47,43 мкмоль/г, при pH 6,5 – 37,79 мкмоль/г.



а – SC-ПГМГ; б – SC-ПДДА; в – SG-ПГМГ; г – SD-ПГМГ; д – SS-ПГМГ;
е – SF-ПГМГ; ж – Al_2O_3 ; з – Al_2O_3 -ПГМГ

Рисунок 8 – Изотермы сорбции красителя ЖСЗ на различных сорбентах при pH 1,0, pH 2,0 (1) и pH 6,5 (2)

Различие в сорбционной емкости связано с различным пространственным расположением молекул СПК относительно поверхности сорбента. При $\text{pH} \sim 1,0$ гидроксогруппы СПК протонированы и их закрепление на поверхности сорбентов осуществляется по электростатическому механизму за счет взаимодействия сульфогрупп красителя и аминогруппами полиаминов, закрепленных на поверхности кремнезема. В этом случае молекула красителя располагается перпендикулярно поверхности сорбента.

При $\text{pH} > 6,0$ гидроксогруппы СПК депротонированы и взаимодействуют с аминогруппами полиаминов, что приводит к плоскопараллельному расположению молекул красителей относительно поверхности сорбентов. Меньшая сорбционная емкость наблюдается для модифицированных неорганических оксидов с небольшой удельной поверхностью и малым диаметром пор, а наибольшая сорбционная емкость – для модифицированных неорганических оксидов с большой удельной поверхностью большим средним диаметром пор. Аналогичные зависимости сорбционной емкости от pH растворов наблюдаются при концентрировании красителей П-4Р, ТАР, КАР, ХЖ, ИНД, СБ, ЗП.

Глава 4 посвящена разработке методик сорбционно-фотометрического и тест-определения СПК в варианте цветовых шкал и индикаторных трубок с использованием модифицированных полиаминами неорганических оксидов. Возрастание интенсивности окраски сорбентов с увеличением концентрации красителей на их поверхности (рисунок 9) использовано при разработке методик их определения в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения.

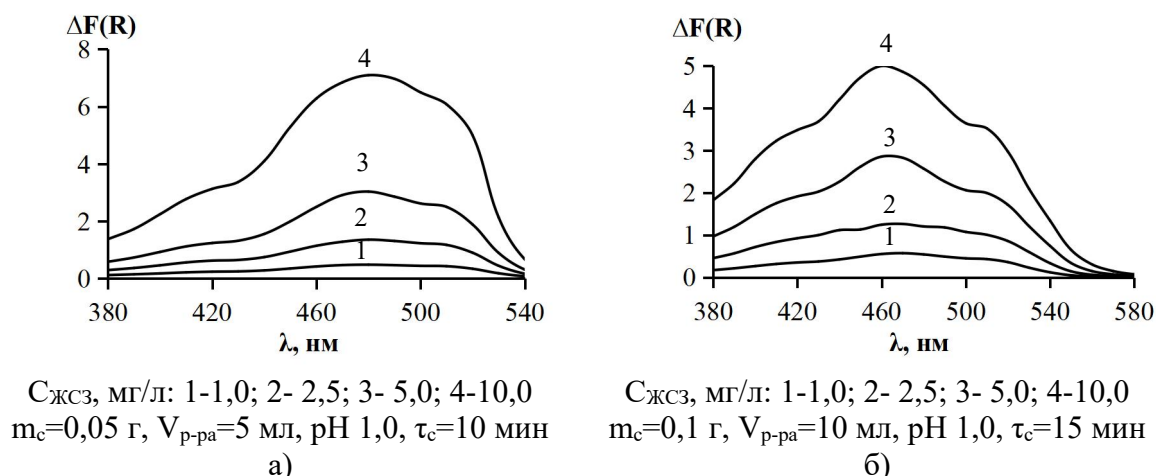


Рисунок 9 – Спектры диффузного отражения красителя ЖСЗ на поверхности SC-ПГМГ (а) и Al_2O_3 -ПГМГ (б)

Уравнения градуировочных графиков и метрологические характеристики методик определения синтетических пищевых красителей приведены в таблице 1.

Для улучшения характеристик наряду с СПК в пищевые продукты производители добавляют консерванты (Е202, Е210, Е211), регуляторы кислотности (Е300, Е330, Е331(iii)), стабилизаторы (Е414, Е444, Е445), подсластители (Е950-Е955) и др. Исследовано мешающее влияние данных сопутствующих компонентов на сорбционно-фотометрическое определение красителей ЖСЗ, ТАР, КАР, ИНД, СБ, ЗП при их концентрировании при $\text{pH } 1,0$ и $\text{pH } 6,5$ в бинарных системах, содержащих 0,2 мг красителей и возрастающее количество сопутствующих компонентов от 0,02 г до 10 г. Интерферирующий эффект компонента считался значимым, если функция Гуревича-Кубелки-Мунка изменялась более чем на $\pm 5\%$.

Таблица 1 – Характеристики градуировочных зависимостей определения красителей на поверхности сорбентов SC-ПГМГ, SC-ПДДА и Al₂O₃-ПГМГ методом спектроскопии диффузного отражения

СПК	pH	Уравнение градуировочной зависимости $\Delta F(R)=k \cdot C_{\text{СПК}}$	ДОС*, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл	R ²	S _r **
SC-ПГМГ						
ЖСЗ	1,0	$\Delta F(R)=0,72 \cdot C_{\text{ЖСЗ}}$	0,02-10,0	0,005	0,996	0,04
	6,5	$\Delta F(R)=0,74 \cdot C_{\text{ЖСЗ}}$	0,01-10,0	0,002	0,997	0,02
П-4R	1,0	$\Delta F(R)=0,73 \cdot C_{\text{П4R}}$	0,05-4,0	0,01	0,996	0,08
ТАР	1,0	$\Delta F(R)=1,44 \cdot C_{\text{ТАР}}$	0,1-5,0	0,03	0,996	0,06
	6,5	$\Delta F(R)=1,60 \cdot C_{\text{ТАР}}$	0,1-5,0	0,03	0,991	0,07
КАР	1,0	$\Delta F(R)=1,26 \cdot C_{\text{КАР}}$	0,05-6,0	0,01	0,979	0,07
ХЖ	1,0	$\Delta F(R)=1,22 \cdot C_{\text{ХЖ}}$	0,02-10,0	0,005	0,991	0,05
	6,5	$\Delta F(R)=1,17 \cdot C_{\text{ХЖ}}$	0,01-10,0	0,003	0,993	0,04
ИНД	1,0	$\Delta F(R)=0,25 \cdot C_{\text{ИНД}}$	0,04-25,0	0,01	0,995	0,04
	6,5	$\Delta F(R)=0,96 \cdot C_{\text{ИНД}}$	0,01-25,0	0,004	0,992	0,04
СБ	1,0	$\Delta F(R)=1,26 \cdot C_{\text{СБ}}$	0,05-6,0	0,01	0,979	0,07
ЗП	1,0	$\Delta F(R)=1,26 \cdot C_{\text{ЗП}}$	0,02-5,0	0,007	0,979	0,08
SC-ПДДА						
ЖСЗ	2,0	$\Delta F(R)=0,72 \cdot C_{\text{ЖСЗ}}$	0,02-10,0	0,005	0,996	0,04
	6,5	$\Delta F(R)=0,92 \cdot C_{\text{ЖСЗ}}$	0,01-10,0	0,004	0,997	0,04
П-4R	2,0	$\Delta F(R)=0,43 \cdot C_{\text{П4R}}$	0,04-4,0	0,01	0,985	0,03
ТАР	2,0	$\Delta F(R)=1,10 \cdot C_{\text{ТАР}}$	0,1-6,0	0,03	0,981	0,06
	6,5	$\Delta F(R)=0,93 \cdot C_{\text{ТАР}}$	0,08-6,0	0,02	0,989	0,07
КАР	2,0	$\Delta F(R)=1,48 \cdot C_{\text{КАР}}$	0,05-6,0	0,01	0,973	0,08
ХЖ	2,0	$\Delta F(R)=1,52 \cdot C_{\text{ХЖ}}$	0,015-10,0	0,005	0,991	0,06
	6,5	$\Delta F(R)=1,40 \cdot C_{\text{ХЖ}}$	0,01-10,0	0,003	0,995	0,05
ИНД	2,0	$\Delta F(R)=0,27 \cdot C_{\text{ИНД}}$	0,1-25,0	0,04	0,996	0,03
СБ	2,0	$\Delta F(R)=1,46 \cdot C_{\text{СБ}}$	0,02-6,0	0,004	0,989	0,02
Al ₂ O ₃ -ПГМГ						
ЖСЗ	1,0	$\Delta F(R)=0,47 \cdot C_{\text{ЖСЗ}}$	0,02-10,0	0,005	0,999	0,07
	6,5	$\Delta F(R)=0,48 \cdot C_{\text{ЖСЗ}}$	0,08-10,0	0,003	0,999	0,06
П-4R	1,0	$\Delta F(R)=0,37 \cdot C_{\text{П4R}}$	0,04-4,0	0,01	0,993	0,07
ИНД	1,0	$\Delta F(R)=0,16 \cdot C_{\text{ИНД}}$	0,1-25,0	0,03	0,991	0,11
СБ	1,0	$\Delta F(R)=1,04 \cdot C_{\text{СБ}}$	0,05-6,0	0,01	0,987	0,07
ЗП	1,0	$\Delta F(R)=2,57 \cdot C_{\text{ЗП}}$	0,02-3,0	0,007	0,988	0,08
* ДОС – диапазон определяемых содержаний;						
**Относительное стандартное отклонение для значений концентраций СПК в 10 раз больше предела обнаружения						

Селективность определения красителей при использовании кремнезема, модифицированного ПДДА, меньше, чем модифицированного ПГМГ. Селективность концентрирования красителей при pH 1,0 выше, чем при pH 6,5 (таблица 2). Это связано с тем, что используемые добавки и консерванты представляют собой слабые органические кислоты с карбоксильными группами, которые при pH 1,0 протонированы и находятся в молекулярной форме, и не извлекаются положительно заряженной поверхностью сорбентов. При pH >4 в результате депротонизации карбоксильных групп молекулы консервантов приобретают отрицательный заряд и начинают извлекаться сорбентами. Поэтому концентрирование красителей в реальных образцах, содержащих значительные количества различных добавок, целесообразно проводить при pH 1,0.

Таблица 2 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя желтый «солнечный закат» FCF с использованием сорбентов SC-ПГМГ, SC-ПДДА и Al₂O₃-ПГМГ

Мешающее вещество, г/л	pH	SC-ПГМГ	pH	SC-ПДДА	pH	Al ₂ O ₃ -ПГМГ
Аскорбиновая кислота	1,0	30	2,0	30	1,0	30
	6,5	5	6,5	10	6,5	2,5
Лимонная кислота	1,0	30	2,0	-	1,0	15
	6,5	5	6,5	-	6,5	2,5
Бензойная кислота	1,0	2	2,0	2	1,0	2
	6,5	1	6,5	1	6,5	0,5
Глюкоза	1,0	100	2,0	70	1,0	100
	6,5	50	6,5	50	6,5	50
Цитрат	1,0	30	2,0	20	1,0	10
	6,5	0,5	6,5	0,5	6,5	0,5
Кофеин	1,0	0,25	2,0	1	1,0	1
	6,5	1	6,5	2	6,5	1
Этиловый спирт	6,5	96*	6,5	96*	6,5	96*

*- концентрация в %масс.

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения использованы при определении СПК в реальных образцах. В качестве реальных образцов использованы газированные (сильногазированные) безалкогольные (слабоалкогольные) напитки, желе и карамельные конфеты.

Окрашивание сорбентов SC-ПГМГ, SC-ПДДА, SF-ПГМГ и Al₂O₃-ПГМГ в процессе сорбции красителей положено в основу их тест-определения в варианте цветовых шкал и индикаторных трубок. Фотографии некоторых цветовых шкал окраски сорбентов на основе SC-ПГМГ, SC-ПДДА и Al₂O₃-ПГМГ для визуального определения красителей приведены на рисунке 10.

SC-ПГМГ	
С _{ТАР} , мг/л	0 0,02 0,05 0,1 0,2 0,6 1,0 2,0 4,0 5,0
SC-ПДДА	
С _{КАР} , мг/л	0 0,1 0,2 0,6 1,0 2,0 3,0 5,0 6,0
Al ₂ O ₃ -ПГМГ	
С _{П-4R} , мг/л	0 0,1 0,25 0,5 1,0 2,0 4,0
SC-ПГМГ	
С _{ЖСЗ} , мг/л	0 0,02 0,05 0,1 0,2 0,5 1,0 2,5 5,0 10,0
SC-ПГМГ	
С _{ХЖ} , мг/л	0 0,02 0,05 0,1 0,2 0,5 1,0 2,5 5,0 10,0
Al ₂ O ₃ -ПГМГ	
С _{ИНД} , мг/л	0 0,5 1,0 2,5 5,0 10,0 25,0
Al ₂ O ₃ -ПГМГ	
С _{СБ} , мг/л	0 0,05 0,1 0,5 1,0 2,0 4,0 6,0
SC-ПГМГ	
С _{ЗП} , мг/л	0 0,05 0,1 0,3 0,6 1,0 2,0 3,0

Рисунок 10 – Фотографии цветовых шкал для визуального определения СПК

В таблицах 3 и 4 приведены результаты сорбционно-фотометрического и тест-определения СПК в напитках и конфетах с использованием SC-ПГМГ и Al_2O_3 -ПГМГ. Как следует из таблиц, разработанные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения СПК позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты.

Таблица 3 – Результаты сорбционно-фотометрического и тест-определения СПК в напитках с использованием SC-ПГМГ ($m_c=0,05$ г, $V_{p-ра}=5$ мл, pH 1,0, $P=0,95$)

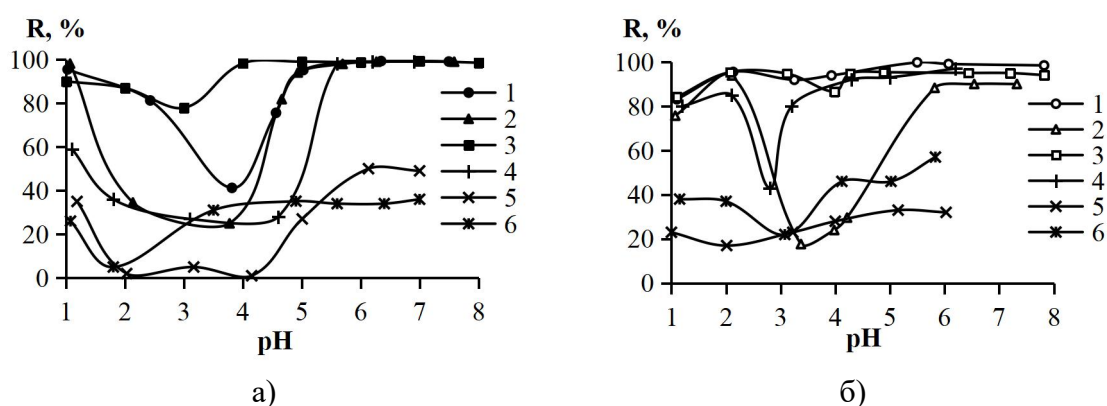
Объект	СПК	СФМ, (n=3)		Тест-метод, (n=10)
		Введено, мг/л	Найдено, мг/л	
Газированный напиток «Mirinda» (разб. в 10 раз)	ЖСЗ	0	8,9±0,2	10,0 (5,0-10,0) 
		9,0	17,5±0,4	
Газированный напиток Fanta (разб. в 5 раз)		0	5,9±0,4	5,0 (5,0-10,0) 
		6,0	12,5±0,4	
Напиток безалкогольный газированный «GorillaEnergy» (разб. в 2 раз)		0	9,5±0,6	10,0 (5,0-10,0) 
		10,0	19,1±1,1	
Аперитив «KV 14»	П-4R	0	1,9±0,1	2,0 (1,0-4,0) 
		1,0	3,0±0,2	
Напиток слабоалкогольный Шейкерс текила сомбреро		0	1,4±0,1	1,0 (0,5-2,0) 
		1,0	2,4±0,2	
Сильногазированный напиток «Mountain dew»	ТАР	0	4,9±0,2	5,0 (4,0-5,0) 
		5,0	9,8±0,4	
Напиток слабоалкогольный газированный «Nemiroff»		0	0,6±0,04	1,0 (0,6-2,0) 
		1,0	1,6±0,1	
Безалкогольный напиток со вкусом «Сливки»		0	0,7±0,1	1,0 (0,6-2,0) 
		1,0	1,6±0,1	
Сильногазированный напиток «K-energyRED»	КАР	0	4,1±0,2	3,0 (2,0-5,0) 
		4,0	7,9±0,3	
Напиток безалкогольный «FreshTuttiFrutti»		0	1,2±0,2	1,0 (0,6-2,0) 
		1,0	2,1±0,6	
Напиток безалкогольный Ильинские лимонады со вкусом Слива-Жимолость»	ХЖ	0	1,3±0,1	1,0 (0,5-2,5) 
		1,5	2,8±0,2	
Сильногазированный напиток «Хайп. Голубая лагуна»	СБ	0	1,6±0,1	0,5 (0,1-1,0) 
		2,0	3,4±0,2	
Джин «Старый континент голубой (ежевичный)»		0	0,8±0,1	1,0 (0,5-2,0) 
		1,0	1,8±0,2	
Модельный раствор на основе напитка «Тоник»	ЗП	0,7	0,7±0,2	1,0 (0,6-2,0) 
		1,0	1,6±0,2	

Таблица 4 – Результаты сорбционно-фотометрического и тест-определения СПК в напитках и желе с использованием Al_2O_3 -ПГМГ ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ра}=10$ мл, pH 1,0, $P=0,95$)

Объект	СПК	СФМ, (n=3)		Тест-метод, (n=10)
		Введено, мг/л	Найдено, мг/л	
Сильногазированный напиток «Iron Bgue»	ЖСЗ	0	2,2±0,1	2,0 (1,0-2,5) 
		2,0	4,3±0,2	
Аперитив «KV 14»	П-4R	0	2,1±0,1	2,0 (1,0-4,0) 
		1,0	3,0±0,2	
Напиток слабоалкогольный «Шейкерс текила сомбреро»		0	1,4±0,1	1,0 (0,5-2,0) 
		1,0	2,4±0,4	
Смеси для окрашивания пищевых продуктов «Красители в таблетках»	ИНД	0	3,0±0,3	3,0 (2,5-5,0) 
		3,0	6,2±0,4	
Сильногазированный напиток «Хайп. Голубая лагуна»	СБ	0	1,8±0,1	0,5 (0,1-1,0) 
		2,0	3,7±0,2	
Джин «Старый континент голубой (ежевичный)»		0	0,9±0,1	1,0 (0,5-2,0) 
		1,0	1,8±0,2	
Модельный раствор на основе напитка «Тоник»	ЗП	0,7	0,7±0,1	1,0 (0,6-2,0) 
		1,0	1,7±0,1	

Раздел 3 Главы 4 посвящен разделению синтетических и натуральных красителей в статическом и динамическом режимах и разделению смеси синтетических красителей в динамическом режиме. Для получения необходимого цветового оттенка производители пищевых продуктов применяют синтетические пищевые красители в комбинации с другими синтетическими или натуральными красителями.

Разделение синтетического и натурального красителей в статическом режиме. В качестве натуральных пищевых красителей желтого и оранжевого цвета используются природные красители: кармин, β -каротин и куркумин, которые не содержат в своем составе карбоксильных или сульфо-групп. На рисунке 11 приведены зависимости степени извлечения наиболее часто используемых синтетических и натуральных красителей желтого цвета на сорбентах SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА (б). Природные красители не являются водорастворимыми, поэтому их применяют в смеси с эмульгаторами или солюбилизаторами. Образующиеся в водном растворе мицеллы с природными красителями извлекаются сорбентами SC-ПГМГ при $\text{pH} > 4,0$ (рисунок 11 а).



а) б)
 $C_{\text{СПК}}=5 \text{ мг/л}$, $m_c=0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}$, $\tau_c=10 \text{ мин}$

Рисунок 11 – Зависимость степени извлечения красителей желтого «солнечного заката» FCF (1), тартразина (2), хинолинового желтого (3), кармина (4), β -каротина (5) и куркумина (6) сорбентами SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА (б) от pH

При обработке водно-этанольными растворами сорбента SF-ПДДА с сорбированными ЖСЗ и β -каротином последний десорбируется с поверхности сорбента, а синтетический краситель остается на его поверхности (рисунок 12). Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании других природных красителей, например куркумина, на кремнеземах, модифицированных полиаминами, что позволяет использовать данные сорбенты для их отделения от синтетических красителей ЖСЗ, ТАР, ХЖ.



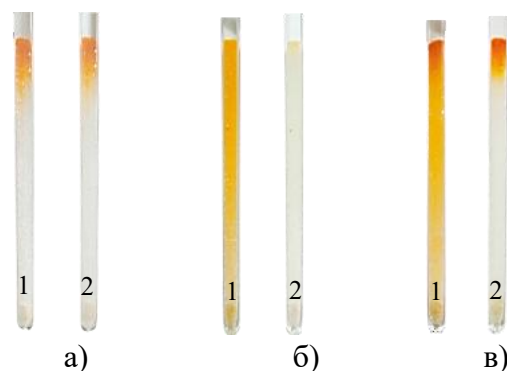
а) б)
 1 – β -каротин; 2 – β -каротин; 3 – ЖСЗ

Рисунок 12 – SF-ПДДА после сорбции натуральных и синтетического красителей (а) и после десорбции водно-этанольными растворами (б)

Разделение синтетического и натурального красителей в динамическом режиме. В процессе концентрирования красителей ТАР, ЖСЗ, ХЖ, β -каротина, куркумина и кармина при $\text{pH} 1,0$ в динамическом режиме сорбент SC-ПГМГ окрашивается в цвета, характерные для данных красителей в водных растворах (рисунок 14). Пропускание через миниколонку раствора 96%-ного этилового спирта приводит к десорбции β -каротина с поверхности SC-ПГМГ, в то время как краситель желтый «солнечный закат» FCF остается на поверхности сорбента (рисунок 15).



1 – ХЖ; 2 – ЖСЗ; 3 – ТАР; 4 – Кармин;
5 – β-каротин; 6 – Куркумин
 $C_{ХЖ, ЖСЗ, ТАР, Кармин} = 1$ мг/л,
 $C_{\beta\text{-каротин}} = 5$ мг/л, $C_{\text{Куркумин}} = 50$ мг/л,
 $pH\ 1,0$, $V_{p\text{-ра}} = 10$ мл, $v_{\text{потока}} = 1$ мл/мин
Рисунок 14 – Фотографии
миниколонок, заполненных SC-ПГМГ,
после концентрирования
синтетических и натуральных
красителей



а) б) в)
 $C_{\beta\text{-каротин}} = 6$ мг/л, $C_{ЖСЗ} = 2$ мг/л,
 $pH\ 5,0$, $V_{p\text{-ра}} = 10$ мл,
 $v_{\text{потока}} = 1$ мл/мин
Рисунок 15 – Фотографии
миниколонок, заполненных
SC-ПГМГ, после концентрирования
(1) ЖСЗ (а), β-каротина (б), смеси
красителей (в) и их десорбции
этиловым спиртом (2)

При элюировании красителей раствором $0,25\ M\ HCl$ достигается количественная десорбция только синтетических красителей с поверхности сорбента SC-ПДДА, натуральные красители (кармин, куркумин и β-каротин) при этом эффективно удерживаются на поверхности.

Показано, что сопутствующие компоненты с концентрациями в диапазоне $0,15 - 10$ г/л при $pH\ 1,0$ не приводят к изменению длины окрашенной зоны сорбента в миниколонке в процессе концентрирования красителей.

Концентрирование и разделение синтетических и натуральных красителей в реальных образцах и их дальнейшее определение проводили с использованием сорбента SC-ПДДА. Отделение синтетических красителей хинолинового желтого или тартразина от природного красителя кармина осуществляли путем десорбции синтетических красителей с поверхности адсорбента SC-ПДДА $0,25\ M\ HCl$. Концентрацию хинолинового желтого и тартразина определяли фотометрическим методом в десорбирующем растворе. Кармин прочно удерживается на поверхности сорбента SC-ПДДА и не десорбируется разбавленными растворами HCl , поэтому его определение проводили в фазе сорбента после извлечения из миниколонки.

Методика динамического разделения и последующего определения синтетических и натуральных красителей использована при их определении в напитках (таблица 5). Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено». Как видно из результатов, представленных в таблице 5, разработанные методы характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

Разделение смеси синтетических красителей в динамическом режиме. Для придания пищевым продуктам оттенков зеленого и синего цвета используются смеси красителей синего блестящего FCF с тартразином и синего блестящего FCF с индигокармином.

При пропускании раствора с $pH\ 1,0$, содержащего красители (ТАР, ИНД, СБ) и их смеси (СБ и ТАР, СБ и ИНД), через миниколонку, содержащую сорбент SC-ПГМГ, верхний слой сорбента окрашивается в соответствующий цвет красителя и их смеси (рисунок 16).

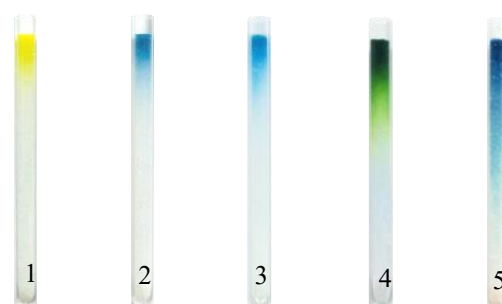
Таблица 5 – Результаты разделения и определения красителей в смеси с использованием SC-ПДДА в напитках и пищевых продуктах ($m_c=0,1$ г, $V_{p-pa}=10$ мл, $n=3$, $P=0,95$)

Объект	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Слабоалкогольный газированный напиток «Merrytime»	ХЖ		β -каротин	
	0	$3,4 \pm 0,3$	0	$11,9 \pm 0,6$
	3,0	$6,1 \pm 0,6$	10,0	$22,0 \pm 0,9$
Безалкогольный газированный напиток «Tornado»	ХЖ		Кармин	
	0	$16,4 \pm 2,1$	0	$0,12 \pm 0,01$
	10,0	$25,7 \pm 3,1$	0,2	$0,33 \pm 0,04$
Желе «Countree»	ТАР		Кармин	
	0	$3,8 \pm 0,3$	0	$0,23 \pm 0,02$
	3,0	$6,7 \pm 0,4$	0,6	$0,81 \pm 0,06$
Тоник «Аян»	ЖСЗ		Куркумин	
	1,0	$0,98 \pm 0,06$	10,0	$10,2 \pm 0,6$
	3,0	$3,0 \pm 0,3$	20,0	$19,8 \pm 0,9$

При pH 1,0 наблюдается минимальное влияние на извлечение красителей цитрат-ионов, глюкозы, кофеина, этилового спирта и других веществ, присутствующих в избытке в безалкогольных и алкогольных напитках. В динамическом режиме концентрирование красителей с введением добавок с концентрациями в диапазоне 0,15 – 10 г/л не приводит к изменению длины окрашенной зоны сорбента в индикаторных трубках.

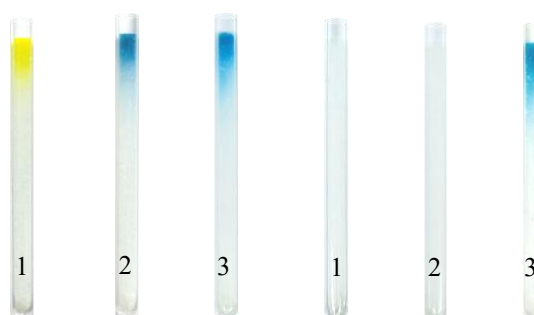
Синий блестящий FCF содержит в своем составе три сульфогруппы и в среде 0,5 М HCl прочно удерживается на поверхности сорбента SC-ПГМГ (рисунок 17). Краситель тартразин, имеющий в своем составе две сульфо- и одну карбоксигруппу, в среде 0,5 М HCl не удерживается на поверхности сорбента и десорбируется, как и индигокармин с двумя сульфогруппами. В этих условиях степень десорбции красителей тартразина и индигокармина составляет 99%.

После сорбции разделение синтетических красителей тартразина (или индигокармина) и синего блестящего FCF проводили в одноколоночном варианте (рисунок 18) пропусканием через миниколонку 0,5 М HCl с последующим определением тартразина или индигокармина в десорбирующем растворе



1 – ТАР; 2 – ИНД; 3 – СБ;
4 – СБ и ТАР; 5 – СБ и ИНД
 $C_{СПК}=1$ мг/л, pH 1,0, $V_{p-pa}=10$ мл,
 $V_{потока}=1$ мл/мин

Рисунок 16 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования красителей и их смесей

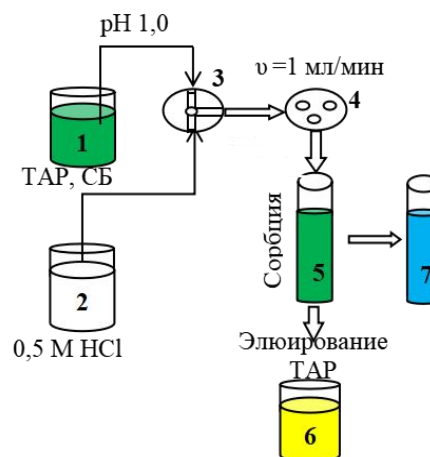


а) 1 – ТАР; 2 – ИНД; 3 – СБ
б) 1 – ТАР; 2 – ИНД; 3 – СБ
 $C_{СПК}=1$ мг/л, pH 1,0, $V_{p-pa}=10$ мл,
 $V_{потока}=1$ мл/мин

Рисунок 17 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования синтетических красителей (а), их десорбции 0,5 М HCl (б)

фотометрическим методом. Концентрацию синего блестящего FCF определяли в фазе сорбента после его извлечения из миниколонки.

Методики динамического разделения синтетических пищевых красителей с использованием сорбента SC-ПГМГ применены для их определения в пищевых продуктах, безалкогольных и алкогольных напитках. Результаты определения красителей в реальных образцах приведены в таблице 6. Правильность полученных результатов подтверждено методом «введено-найдено».



1 – исходный раствор; 2 – элюент; 3 – кран; 4 – насос; 5, 7 – миниколонки; 6 – раствор ТАР
Рисунок 18 – Колоночная система разделения смеси красителей с использованием SC-ПГМГ

Таблица 6 – Результаты определения красителей тартразин, индигокармин и синий блестящий FCF с использованием миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, в напитках и пищевых продуктах ($m_c=0,1$ г, $V_{p-pa}=10$ мл, $n=3$, $P=0,95$)

Объект	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
	ТАР		СБ	
Безалкогольный среднегазированный напиток «Экзотик»	0	$6,9 \pm 0,1$	0	$0,21 \pm 0,01$
	7,0	$13,5 \pm 0,3$	0,2	$0,40 \pm 0,01$
Безалкогольный сильногазированный напиток «Тархун»	0	$22,1 \pm 2,1$	0	$1,1 \pm 0,1$
	20,0	$41,2 \pm 3,1$	1,0	$2,1 \pm 0,2$
Напиток безалкогольный энергетический газированный «Генезис: зеленая звезда»	0	$2,7 \pm 0,2$	0	$0,28 \pm 0,04$
	3,0	$5,6 \pm 0,7$	1,0	$1,34 \pm 0,24$
Настойка горькая «Absinthe oasis»	0	$8,1 \pm 0,2$	0	$0,39 \pm 0,02$
	8,0	$16,3 \pm 0,3$	0,4	$0,80 \pm 0,02$
Сироп со вкусом и ароматом «Фисташки»	0	$11,8 \pm 1,1$	0	$1,1 \pm 0,1$
	12,0	$24,4 \pm 2,0$	1,0	$2,1 \pm 0,3$
Карамель леденцовая «Монпансье»	0	$9,3 \pm 0,9$	0	$0,8 \pm 0,1$
	10,0	$20,5 \pm 1,5$	1,0	$1,9 \pm 0,2$
Пищевой краситель «Зеленый»	0	$7,2 \pm 0,5$	0	$3,3 \pm 0,4$
	7,0	$14,3 \pm 1,0$	3,0	$6,2 \pm 0,9$
Сироп с ароматом «Голубой кюрасао»	ИНД		СБ	
	0	$7,9 \pm 1,2$	0	$20,2 \pm 2,6$
	8,0	$16,1 \pm 1,9$	20,0	$40,7 \pm 3,7$

ВЫВОДЫ

1. Определены условия сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей ЖСЗ, П-4R, ТАР, КАР, ХЖ, ИНД, СБ и ЗП оксидами кремния и алюминия, модифицированными полимерными полиаминами: полигексаметиленгуанидином, поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидином), полидиаллилдиметиламмонием, гексадиметрином в зависимости от природы оксида, природы закрепленного полиамина и его поверхностной концентрации, природы и концентрации синтетического красителя, кислотности среды. Показано, что синтетические пищевые красители извлекаются в широком диапазоне кислотности от 1 М HCl до pH 8,0, а их количественное извлечение достигается в диапазонах pH 1,0-3,0 и pH 5,0-8,0. В

диапазоне pH 3,0-5,0 наблюдается минимум на зависимости степени извлечения красителей сорбентами на основе кремнезема Силохром-120.

2. Увеличение концентрации хлорида натрия с 0,1 М до 0,5 М приводит к увеличению степени извлечения синтетических пищевых красителей сорбентами на основе кремнезема Силохром-120, модифицированного ПГМГ, в диапазоне pH 3,0-5,0 с 30-40% до 90-98% и снижению степени извлечения красителей кремнеземом, модифицированным полидиаллилдиметиламмонием, с 90-98% до 20-45%, что подтверждает анионообменный механизм сорбции красителей на сорбенте SC-ПДДА.

3. Емкость сорбентов по синтетическим пищевым красителям зависит от размеров молекулы красителя, количества сульфогрупп в ее составе и кислотности среды. Максимальная сорбционная емкость ~ 21-24 мкмоль/г наблюдается для красителей ЖСЗ, П-4R, КАР с небольшими размерами молекул. Для молекул триарилметановых красителей (СБ и ЗП) больших размеров сорбционная емкость составляет ~ 14-17 мкмоль/г. Уменьшение кислотности среды с pH 1,0 до pH 6,0 приводит к увеличению сорбционной емкости сорбентов по красителям, что обусловлено различным расположением молекул красителя относительно поверхности сорбента. При pH 1,0 молекулы расположены перпендикулярно поверхности сорбента, а при pH 6,0 – плоскопараллельно.

4. Спектроскопические характеристики (форма спектров поглощения и положение их максимумов) синтетических пищевых красителей, адсорбированных на поверхности модифицированных неорганических оксидов, идентичны спектроскопическим характеристикам красителей в водных растворах.

5. Предложены подходы к разделению смеси красителей, основанные на их различном взаимодействии с поверхностью сорбента. Для отделения слабоудерживаемых натуральных красителей куркумина и β -каротина от синтетических пищевых красителей ХЖ и ЖСЗ на сорбенте SC-ПДДА в динамическом режиме в качестве десорбирующего раствора предложен 96%-ный раствор этилового спирта. Отделение синтетических красителей ХЖ и ТАР от прочно удерживаемого на поверхности сорбента природного красителя кармина достигается пропусканием через сорбент SC-ПДДА 0,25 М HCl. Для разделения смеси синтетических пищевых красителей (СБ и ТАР; СБ и ИНД) в динамическом режиме в качестве десорбирующего раствора предложен 0,5 М раствор HCl, десорбирующий ТАР и ИНД с поверхности сорбента SC-ПГМГ, а СБ остается на его поверхности. Определение красителей в десорбирующих растворах проводятся фотометрическим методом, а на сорбенте красители определяются после его извлечения из колонки методом спектроскопии диффузного отражения.

6. Разработан комплекс методик сорбционно-фотометрического и тест-определения синтетических пищевых красителей в напитках и пищевых продуктах с пределами обнаружения на уровне 0,004-0,03 мкг/мл. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, и в изданиях, входящих в международную систему Web of Science и Scopus:

1 Didukh-Shadrina, S.L. Preconcentration and determination of synthetic food dye Fast Green FCF (E143) using aminated alumina / S.L. Didukh-Shadrina, O.V. Buyko, V.N. Losev, N.N. Chash-ool // ChemChemTech. – 2023. – Vol. 66, No. 3. – P. 27-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6714. (Q3, IF=2,9).

Дидух-Шадрина, С.Л. Концентрирование и определение синтетического пищевого красителя Зеленый прочный FCF (E143) с использованием аминированного оксида

алюминия / С.Л. Дидух-Шадрина, О.В. Буйко, В.Н. Лосев, **Н.Н. Чаш-оол** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2023. – Т. 66, № 3. – С. 27-35.

2 Didukh-Shadrina, S.L. Solid-phase extraction and spectroscopic determination of synthetic dyes Sunset Yellow (E110) and Ponceau 4R (E124) in foodstuffs using alumina modified with polyhexamethyleneguanidine / S.L. Didukh-Shadrina, **N.N. Chash-ool**, O.V. Buyko, V.N. Losev, E.O. Golubeva // Analytics and Control. – 2025. – Vol. 29, No. 1. – P. 68-74. DOI: 10.15826/analitika. 2025.29.1.004. (Q4, IF=0,2).

Дидух-Шадрина, С.Л. Сорбционное концентрирование и спектроскопическое определение синтетических красителей Желтого солнечного заката (E110) и Понсо 4R (E124) в пищевых продуктах с использованием оксида алюминия, модифицированного полигексаметиленгуанидином / С.Л. Дидух-Шадрина, **Н.Н. Чаш-оол**, О.В. Буйко, В.Н. Лосев, Е.О. Голубева // Аналитика и контроль. – 2025. – Т. 29, № 1. – С. 68-74.

3 Didukh-Shadrina, S.L. Rapid separation and determination of synthetic and natural yellow dyes in food and drinks using mini-column packed with polyamine-modified silica / S.L. Didukh-Shadrina, O.V. Buyko, V.N. Losev, **N.N. Chash-ool**, D.V. Merculova // Food Chemistry. – 2025. – Vol. 485. – P. 144508. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.144508. (Q1, IF=8,5).

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ

1 **Чаш-оол, Н.Н.** Сорбционное концентрирование индигокармина неорганическими оксидами, модифицированными полиаминами / Н.Н. Чаш-оол, О.В. Буйко // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах, Томск, 16-19 мая 2022 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – С. 400-401.

2 **Чаш-оол, Н.Н.** Разделение синтетических и натуральных пищевых красителей с использованием кремнезема, модифицированным полиаминами / Н.Н. Чаш-оол, О.В. Буйко, Д.В. Меркулова // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах, Томск, 16-19 мая 2022 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – С. 399-400.

3 **Чаш-оол, Н.Н.** Сорбционно-фотометрическое определение индигокармина с использованием сорбентов на основе оксидов кремния и алюминия, модифицированных полигексаметиленгуанидином / Н.Н. Чаш-оол, О.В. Буйко // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая: Материалы VII международной научно-практической конференции, Кызыл, 22-25 июня 2022 года. – Кызыл: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тувинский государственный университет", 2022. – С. 244-246.

4 **Чаш-оол, Н.Н.** Сорбционное концентрирование и определение красителя хинолинового желтого с использованием модифицированных неорганических оксидов / Н.Н. Чаш-оол, О.В. Буйко // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – С. 461-462.

5 **Чаш-оол, Н.Н.О.** Определение синтетических пищевых красителей в фазе модифицированного кремнезема с использованием спектроскопии диффузного отражения / Н.Н.О. Чаш-оол, О.В. Буйко, В.Н. Лосев // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции, Краснодар, 24-30 сентября 2023 года. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2023. – С. 94.

6 **Чаш-оол Н.Н.** Сорбционное концентрирование и определение пищевого красителя Синий блестящий FCF с использованием минированных оксидов кремния и алюминия / Н.Н. Чаш-оол // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2024. – С. 434.

7 **Чаш-оол Н.Н.** Сорбционное разделение синтетического красителя Желтый «солнечный закат» и натурального красителя β -каротин в динамическом режиме с использованием модифицированного кремнезема / Н.Н. Чаш-оол, Д.В. Меркулова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского, 20-24 мая 2024 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2024. – С. 276-277.