

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи

*Чаш-оол*

**Чаш-оол Надежда Начин-ооловна**

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

1.4.2 Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Лосев Владимир Николаевич

Красноярск 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                        | 5  |
| ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....                                                                                                                      | 12 |
| 1.1 Общие сведения о пищевых красителях .....                                                                                                         | 12 |
| 1.2 Способы выделения синтетических пищевых красителей и их отделения от сопутствующих компонентов .....                                              | 16 |
| 1.2.1 Экстракция .....                                                                                                                                | 17 |
| 1.2.2 Сорбционное концентрирование .....                                                                                                              | 20 |
| 1.3 Методы определения синтетических пищевых красителей в различных пищевых продуктах .....                                                           | 29 |
| 1.3.1 Хроматографические и родственные методы .....                                                                                                   | 29 |
| 1.3.2 Электрохимические методы .....                                                                                                                  | 38 |
| 1.3.3 Спектрофотометрические методы .....                                                                                                             | 41 |
| Заключение к главе 1 .....                                                                                                                            | 46 |
| ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....                                                                                                                 | 48 |
| 2.1 Исходные вещества .....                                                                                                                           | 48 |
| 2.2 Приборы и оборудование .....                                                                                                                      | 51 |
| 2.3 Методика эксперимента .....                                                                                                                       | 51 |
| 2.3.1 Модифицирование поверхности оксидов кремния и алюминия полиаминами .....                                                                        | 51 |
| 2.3.2 Сорбция синтетических пищевых красителей оксидами кремния и алюминия, модифицированными полиаминами, в статическом и динамическом режимах ..... | 52 |
| 2.3.3 Построение изотерм сорбции .....                                                                                                                | 53 |
| 2.3.4 Изучение селективности сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей модифицированными сорбентами .....                        | 55 |
| 2.3.5 Изучение десорбции синтетических пищевых красителей с поверхности модифицированных сорбентов в статическом и динамическом режимах .....         | 55 |

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИДАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНАМИ .....                                          | 56  |
| 3.1 Спектроскопические характеристики синтетических пищевых красителей в водных растворах .....                                                                                 | 56  |
| 3.2 Время установления сорбционного равновесия .....                                                                                                                            | 63  |
| 3.3 Закономерности концентрирования синтетических пищевых красителей в статическом режиме кремнеземами, модифицированными полиаминами .....                                     | 66  |
| 3.4 Влияние концентрации хлорида натрия на извлечение синтетических пищевых красителей кремнеземом, модифицированным полиаминами .....                                          | 80  |
| 3.5 Сорбционное концентрирование синтетических пищевых красителей на оксиде алюминия, модифицированном полиаминами, в статическом режиме .....                                  | 85  |
| 3.6 Изотермы сорбции синтетических пищевых красителей на кремнеземах и оксиде алюминия, модифицированных полиаминами .....                                                      | 93  |
| 3.6.1 Изотермы сорбции красителей кремнеземами, модифицированными полиаминами .....                                                                                             | 93  |
| 3.6.2 Изотермы сорбции красителей на оксиде алюминия, модифицированном полиаминами .....                                                                                        | 102 |
| ГЛАВА 4 СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАМИНАМИ ..... | 108 |
| 4.1 Сорбционно-фотометрическое определение синтетических пищевых красителей в варианте спектроскопии диффузного отражения .....                                                 | 108 |
| 4.2 Определение синтетических пищевых красителей в варианте цветовых шкал .....                                                                                                 | 125 |
| 4.3 Разделение и определение красителей в смесях .....                                                                                                                          | 134 |
| 4.3.1 Разделение синтетических и натуральных красителей в статическом режиме .....                                                                                              | 134 |

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.2 Разделение синтетических и натуральных красителей в динамическом режиме .....                    | 136 |
| 4.3.3 Разделение и определение содержания синтетических красителей в смеси в динамическом режиме ..... | 144 |
| ВЫВОДЫ .....                                                                                           | 157 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                | 159 |

## ВВЕДЕНИЕ

### 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: 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 (ЖЗС, ТАР и ХЖ) от природных ( $\beta$ -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-найденно».

### **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.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общие сведения о пищевых красителях

Синтетические пищевые красители (СПК) – сложные органические красящие вещества, полученные химическим путем и, в отличие от натуральных, биологически инертные. По сравнению с натуральными, синтетические красители придают продуктам питания яркие, насыщенные цвета, менее чувствительны к условиям хранения и технологической переработке [1].

Органические синтетические пищевые красители подразделяются на азокрасители, хинолиновые, триарилметановые, индигоидные и ксантеновые красители [2, 3].

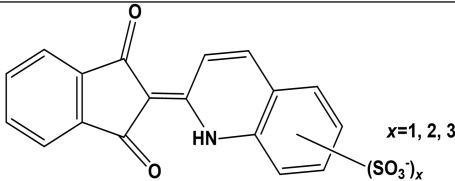
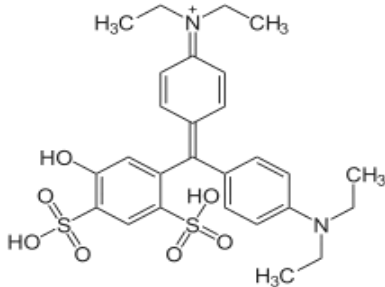
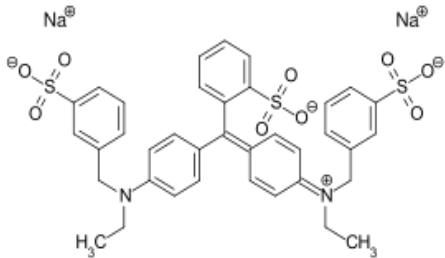
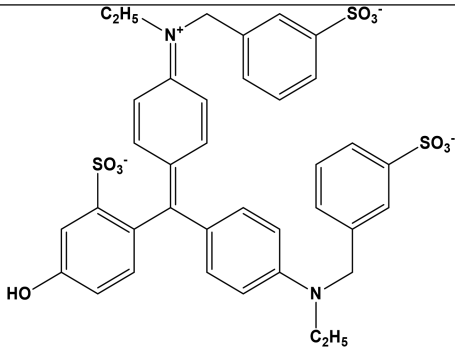
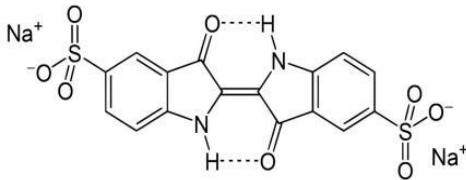
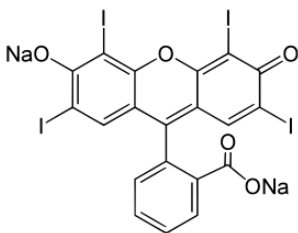
В структуре синтетических пищевых красителей (СПК) содержатся отрицательно заряженные сульфогруппы, и они являются водорастворимыми. Тривиальные и систематические названия, их обозначения, а также структурные формулы приведены в таблице 1.

Коммерческие препараты СПК содержат 85-95 % основного компонента, остальное – исходные реагенты для синтеза. Содержание побочных красителей менее 1 %. В пищевой промышленности применяют 1%-ные водные растворы СПК или порошкообразные при изготовлении сухих полуфабрикатов [2].

Синтетические пищевые красители применяются в производстве разнообразных продуктов, таких как парфюмерные и косметические средства, медикаменты, молочные, мясные и рыбные продукты, кондитерские и макаронные изделия, алкогольные (в особенности ликеры) и безалкогольные напитки, соусы, специи, консервированные фрукты и овощи, мороженое и многое другое.

Таблица 1 – Названия и структурные формулы синтетических красителей

| СПК<br>1                                    | Систематическое название<br>2                                                                                                                                                       | Структурная формула<br>3 |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Азокрасители                                |                                                                                                                                                                                     |                          |
| Тартразин<br>(ТАР)                          | 5-окси-1-(п-сульфофенил)-4-<br>[(п-сульфофенил)-азо]-пиразол-<br>3-карбоновой кислоты<br>тринатриевая соль                                                                          |                          |
| Желтый<br>«солнечный<br>закат» FCF<br>(ЖСЗ) | динатрий-2-гидрокси-1-<br>(4-сульфонатофенилазо)<br>(5-нафталин-6-сульфонат                                                                                                         |                          |
| Кармуазин<br>(КАР)                          | динатрий-4-гидрокси-3-(4-<br>сульфонато-1-нафтилазо)-1-<br>нафталин-сульфонат                                                                                                       |                          |
| Понсо 4R<br>(П-4R)                          | тринатрий-2-гидрокси-1-(4-<br>сульфонато-1-нафтилазо)-6,8-<br>нафталин-дисульфат                                                                                                    |                          |
| Очарователь-<br>ный красный<br>АС (ОК)      | 6-гидрокси-5-[(2-метокси-5-<br>метил-4-сульфофенил)-азо]-2-<br>нафталенсульфоновой кислоты<br>двунатриевая соль                                                                     |                          |
| Черный<br>блестящий ВН                      | тетранатрий-4-ацетамидо-5-<br>гидрокси-6-[7-сульфонато-4-(4-<br>сульфонатофенилазо)-1-<br>нафтилазо]-1,7-<br>нафталиндисульфат                                                      |                          |
| Коричневый НТ                               | динатрий 4-[(2e)-2-[(5z)-3-<br>(гидроксиметил)-2,6-диоксо-5-<br>[(4-сульфонато нафталин-1-<br>ил)гидразинилиден]-1-<br>циклогекс-3-<br>енилиден]гидразинил]нафталин<br>-1-сульфонат |                          |

| 1                          | 2                                                                                                                                                                       | 3                                                                                     |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Хинофталоновые             |                                                                                                                                                                         |                                                                                       |
| Хинолиновый желтый (ХЖ)    | смесь натриевых солей моносulfоната, дисulfоната и трисульфоната 2-хинолил-индан-1,3-диона                                                                              |     |
| Триарилметановые           |                                                                                                                                                                         |                                                                                       |
| Синий патентованный V (СП) | 2-[(4-диэтиламинофенил)(4-диэтиламино-2,5-циклогексадиен-1-илиден)метил]-4-гидрокси-1,5-бензолдисульфонат кальция                                                       |    |
| Синий блестящий FCF (СБ)   | динатрий-[4-(N-этил-3-сульфобензиламино)фенил]-[4-(N-этил-3-сульфобензилимино)циклогекса-2,5-диенилиден]толуол-2-сульфокислоты                                          |    |
| Зеленый прочный FCF (ЗП)   | динатрий-3-(N-этил-N-(4-((4-N-этил-N-(3-сульфонатобензил)-амино)-фенил)(4-гидрокси-2-сульфо-натофенил)-метил)-2,5-циклогексадиен-1-илиден)аммониометил)-бензилсульфонат |   |
| Индигоидные                |                                                                                                                                                                         |                                                                                       |
| Индигокармин (ИНД)         | динатриевая соль индиго-5,5'-дисульфокислоты                                                                                                                            |   |
| Ксантеновые                |                                                                                                                                                                         |                                                                                       |
| Эритрозин (ЭРТ)            | динатриевая соль 3,6-дигидрокси-2,4,5,7-тетраиод-9-(2-карбоксифенил)ксантена                                                                                            |  |

Различные смеси красителей используются для получения разнообразных оттенков, которые не удастся создать отдельными красителями. Это особенно актуально при производстве как алкогольных, так и безалкогольных напитков [3]. Важно учитывать факт, что некоторые синтетические красители могут потерять часть своей окраски в процессе производства и хранения пищевых продуктов [4].

По существующей Международной классификации пищевых добавок, в том числе и пищевых красителей, и в соответствии с Кодексом Алиментариуса пищевым красителям присвоены индексы от E110 до E199 [5]. В Российской Федерации применение пищевых добавок контролируется национальными органами Роспотребнадзора, нормативными актами и санитарными правилами Минздрава России, периодическим изданием списков разрешенных и запрещенных добавок, а также «Гигиенических требований по применению пищевых добавок» [5-9].

В настоящее время в России для применения в пищевых продуктах разрешено 60 натуральных и синтетических красителей, включая и добавки комбинированного действия, например танины пищевые E181, которые являются также эмульгаторами и стабилизаторами. При использовании пищевых красителей необходимо соблюдать дозировку, соответствующую поставленной цели, но не превышающую ПДК [10]. Российский список разрешенных и безопасных пищевых красителей более ограничен, чем международный.

Большинство пищевых красителей, используемых в пищевой промышленности, могут оказывать общее токсическое воздействие. В частности не сами красители могут вызывать негативные последствия для организма, а их метаболиты, которые образуются в организме. Особенно опасны метаболиты азокрасителей, которые обладают канцерогенным действием.

Структура красителей включает в себя бензольные кольца и отрицательно заряженные сульфогруппы, которые делают их

небиodeградируемыми, высокотоксичными и канцерогенными для человека, флоры и фауны [11].

Продукты распада могут накапливаться в организме и, достигнув предела, способны вызвать аллергические реакции [12], развитие онкологических заболеваний, гиперактивности, синдрома дефицита внимания, а также врожденных дефектов у детей. Степень опасности красителя во многом зависит от его концентрации в продукте.

В связи с неоднозначностью воздействия синтетических пищевых красителей на здоровье человека проводят систематические исследования оценки их опасности для здоровья человека, последствий у детей с выявленными поведенческими расстройствами или без них (особенно внимания и активности) [13]. Эти исследования подтверждают связь между воздействием пищевых красителей и неблагоприятными поведенческими последствиями у детей.

Приведенные в работе [14] данные полувекового изучения генотоксичности синтетических пищевых красителей показали, что среди изученных красителей нет ни одного, для которого были бы получены однозначные результаты исследований на токсичность [15-22].

Поэтому складывается уверенность в возможности их реальной мутагенной и/или канцерогенной опасности.

## **1.2 Способы выделения синтетических пищевых красителей и их отделения от сопутствующих компонентов**

Существующие на данный момент аналитические методики для определения синтетических красителей в различных продуктах питания сопровождаются сложной предварительной пробоподготовкой.

Пробоподготовка играет важную роль и должна быть детально разработана, чтобы предотвратить или устранить существующие помехи в матрице для разработки простых, селективных и точных методов определения.

Поскольку продукты питания представляют собой смеси различных органических веществ, которые могут затруднять прямое определение красителей, то методы определения сочетают с методами предварительного разделения и концентрирования. В литературе для определения СПК разработаны различные методы пробоподготовки, ориентированные на выделение красителя из пищевой матрицы с целью его последующего определения.

В случае простых жидких образцов (безалкогольные и алкогольные напитки, сиропы, желе) предпочтительнее разбавление, дегазация; твердые образцы (конфеты, лекарственные препараты, специи) растворяются и фильтруются, хотя в других случаях, таких как продукты с высоким содержанием белка, необходимо соблюдать определенные операции для получения достаточно чистого концентрата красителя [23-27].

### **1.2.1 Экстракция**

Экстракция синтетических пищевых красителей является эффективным методом их концентрирования и отделения от сопутствующих компонентов. Экстракционное концентрирование эффективно сочетается с последующим определением СПК фотометрическим методом.

Для извлечения СПК из пищевых продуктов широко применяются жидкостная [28-31] и твердофазная [32-36] экстракции.

Наиболее широко используемыми растворителями при извлечении из пищевых матриц СПК являются: вода, этанол, метанол, изопропиловый спирт, аммиачный этанол, этилацетат, аммиак, циклогексан и тетра-н-бутиламмонийфосфат и др.

Так в работе [37] авторы изучали влияние состава экстракционной смеси на извлечение синтетических красителей из продуктов с высоким содержанием белка. Для экстракции синтетических пищевых красителей более предпочтительной оказалась экстрагирующая смесь  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора хлорида триоктилметиламмония в хлороформе при pH 4-8, поскольку pH

жидких пищевых продуктов обычно находится в диапазоне, при котором этот экстрагент обладает максимальной эффективностью и нет необходимости регулировать pH анализируемого образца. С использованием этого реагента был достигнут оптимальный переход 15 анионных синтетических красителей из водной фазы в органическую ( $R > 99,8\%$ ). Метод использован для тестирования пищевых продуктов, в составе которых должны отсутствовать синтетические пищевые красители, таких как вина, соки и т.д., за достаточно короткое время (5-10 минут). Данный быстрый и простой метод позволяет одновременно определить 16 синтетических красителей в различных продуктах.

В работе [38] двухфазная водная система (ДФВС) на основе бромида тетрабутиламмония ( $\text{TBABr-H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) с сульфатом аммония в качестве высаливателя использована для извлечения красителей красного очаровательного, тартразина, азорубина, желтого «солнечного заката» и зеленого прочного из водных растворов. Степень извлечения всех красителей составила не менее 97% при pH 2,3-9,5 за достаточно короткое время (1 мин.). В связи с тем, что в изучаемой области pH красители существуют в виде многозарядных анионов, предполагается реализация анионообменного механизма экстракции в системе  $\text{TBABr-H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то есть происходит обмен аниона красителя на бромид-ионы в результате конкуренции за катион тетрабутиламмония  $\text{TBA}^+$ . Экстрагирующая фаза ДФВС включает в себя гидрофобный катион тетрабутиламмония в качестве основного компонента, который может действовать как противоион при извлечении анионных форм красителя.

Авторами работы [39] изучена экстракция пищевых синтетических кислотных красителей (E102, E104, E110, E122-E124, E127-E129, E131-E133, E142, E143, E151, E155) из водных растворов органическими растворителями и растворами хлорида триокиметиламмония в толуоле и хлороформе. Метод фотометрии был использован для определения красителей в равновесных фазах, что позволило установить коэффициенты распределения и степени

извлечения синтетических красителей в различных экстракционных смесях. Показана возможность селективного извлечения красителя E127 ( $D > 24$ ,  $R > 96\%$ ), который запрещен для использования, органическими растворителями, такими как хлороформ и изоамиловый спирт. Краситель E104 ( $D=1$ ,  $R=50\%$ ) извлекается изоамиловым спиртом в меньшей степени. Водные растворы исследуемых красителей с концентрацией  $2 \cdot 10^{-4}$  М количественно извлекаются растворами хлорида триокиметиламмония в хлороформе и толуоле с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Использование раствора хлорида триокиметиламмония в хлороформе оказалось более эффективным.

В работах [40-41] для извлечения синтетических пищевых красителей из водных растворов использовали водную двухфазную систему (ABS) на основе ТБАБ с сульфатом аммония в качестве высаливающего агента. Были оптимизированы условия приготовления ТБАБ- $H_2O$ -( $NH_4$ ) $_2$ SO $_4$  ABS для микроэкстракционного концентрирования красного очаровательного, тартразина, азорубина, желтого «солнечного заката» и зеленого прочного: ТБАБ – 0,075 М и сульфат аммония – 33 мас.%. Извлечение всех красителей составляло не ниже 97% при pH 2,3-9,5 в течение 1 мин. Для облегчения разделения фаз и выделения экстракта использовалась фильтрация через нетканый полипропилен.

Дисперсионная микроэкстракция жидкость-жидкость с использованием ионной жидкости была применена для количественного определения трифенилметановых красителей (бриллиантовый зеленый БЗ, кристаллический фиолетовый КФ) в бинарных смесях [42]. Были исследованы существенные факторы, влияющие на экстракцию БЗ и КФ, такие как pH образца, вид экстракционного растворителя, количество экстрагента, время экстракции и центрифугирования и ионная сила.

В литературе существует ограниченное количество методик, касающихся альтернативных методов экстракции СПК, таких как метод микроволновой экстракции (MAE) и ультразвуковая экстракция (UAE). Данные, вероятнее всего, будут полезными для лабораторий, поскольку

процесс экстракции органическими растворителями связан с необходимостью использования больших объемов растворителей, достаточно длителен сам процесс и в некоторых случаях имеет низкую степень извлечения [43].

### **1.2.2 Сорбционное концентрирование**

Одним из удобных, эффективных и широко используемых методов концентрирования среди всех широко применяемых способов для извлечения синтетических пищевых красителей перед их последующим определением в различных матрицах, является сорбционное концентрирование. Сорбционное концентрирование позволяет отделять синтетические пищевые красители от мешающих компонентов и снижать относительные пределы их обнаружения. В качестве сорбентов используют различные материалы органической и неорганической природы.

В настоящее время предложено достаточно много сорбентов на основе активный углей [44-52], целлюлозы [53-55], шерсти [56-58], отходов растениеводства [59-61], полимерных материалов [62-67], магнитных материалов и нанокompозитов (наночастиц) [68-71], углеродных пастовых электродов [72-75], кремнеземов [76-81], оксида алюминия [76, 82-85] и различных электродов [86-88], которые обладают хорошей сорбционной способностью и избирательностью по отношению к выделяемым красителям.

Существуют факторы, которые влияют на сорбционную способность сорбентов по отношению к красителям: начальная концентрация красителя, pH, температура, масса сорбентов и их природа, время контакта фаз и т.д. Для различных красителей оптимальные условия сорбции для сорбентов значительно различаются. Для эффективного процесса сорбции сорбент должен обладать достаточной механической прочностью, высокой скоростью установления сорбционного равновесия, выдерживать некоторое количество циклов «сорбция-регенерация», обладать селективностью по отношению к

различным красителям, доступностью, легко регенерироваться и использоваться повторно.

Для определения красителей непосредственно в фазе сорбента или же в растворе их после десорбции, сорбенты должны быть пригодными для статического или динамического режимов концентрирования. Изучение сорбентов различной природы с учетом вышеуказанных факторов показали, что наиболее эффективными для этих целей являются сорбенты на основе неорганических оксидов из-за их физических свойств, таких как устойчивость к высоким давлениям и высокая скорость массообмена. Поэтому неорганические оксиды стали популярным материалом для получения сорбентов.

Синтетические пищевые красители имеют в своем составе от одной до четырех сульфогрупп, поэтому для их концентрирования предпочтительно использовать сорбенты, обладающие анионообменными свойствами.

Среди них чаще всего используют немодифицированные оксиды алюминия и кремния, или модифицированные предельными углеводородами ( $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ) на основе кремнезёмов Diasorb и KSK-G,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [78, 89] и наночастицы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , модифицированные полиакриламидом [90]. Матрицы данных сорбентов состоят из оксидов металла (алюминия) и неметалла (кремния) полимерной природы, на поверхности которых присутствуют ОН-группы [91].

*Оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).* Оксид алюминия обладает отличительной структурой поверхности, включающей Льюисовские кислотные центры, которые определяют его сорбционные и каталитические свойства, а также процессы химического модифицирования этой поверхности [92].

Поверхностный заряд оксида алюминия изменяется при воздействии кислых или щелочных сред. Наличие Льюисовских кислотных центров определяет способность извлекать анионные синтетические пищевые красители до рН 7 (точка электронейтральности).

В работе [76] было изучено влияние кислотности среды при сорбции пищевого азокрасителя Желтый «солнечный закат» (E110) из водных растворов на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Сорбция E110 на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из кислых сред осуществляется по электростатическому механизму, и максимальная степень его извлечения достигает 85% при pH 2. В более кислых средах степень извлечения красителя сорбентом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  уменьшается, вероятнее всего, это может быть с частичным разрушением сорбента или же переходом ионизированной формы красителя в молекулярную. При pH >7 поверхность сорбента приобретает отрицательный заряд, в этих условиях сорбция отрицательно заряженных форм красителя невозможна, что приводит к уменьшению степени извлечения E110 при pH 5,5-7. Предложена методика на основе сорбционного концентрирования и последующего определения красителя непосредственно в фазе сорбента ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) спектроскопией диффузного отражения. Методика апробирована при определении E110 в напитках и подтверждена сравнением с результатами, полученными по аттестованной методике [93].

Аналогичные результаты получены в работе [80] при изучении сорбции на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  синтетического анионного красителя Амарант, максимальная степень извлечения которого при pH 1-5 составила 92% и в работах [94-95] при извлечении красителей ТАР, ЖСЗ, КАР и П-4R. Для данных азокрасителей, имеющих в своей структуре конденсированные бензольные кольца, помимо электростатических также возможны и гидрофобные взаимодействия, обладают а молекулы Понсо 4R, содержащий два конденсированных бензольных кольца, обладает наибольшей способностью к таким взаимодействиям.

В работе [84] предложен способ концентрирования синтетических пищевых красителей E131, E133, E142 оксидом алюминия. При pH 4 оксид алюминия селективно извлекает их из водных растворов со степенью извлечения >94%. В кислой среде преобладают электростатические взаимодействия между положительно заряженной поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и

биполярными ионами (или анионами красителей). Однако, для красителя Зеленый S в диапазоне pH 1-4 наблюдается количественная сорбция из-за взаимодействия поверхностных OH-групп с ионами алюминия по механизму комплексообразования. Степень извлечения красителей E131 и E133 максимальна при pH 4. Сорбция триарилметановых красителей уменьшается при увеличении pH. Это связано с перераспределением электронной плотности в структуре молекулы и уменьшением числа электростатических взаимодействий. При pH 7,4 (точка нулевого заряда  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) преобладает сорбция за счет специфических взаимодействий сопряженной  $\pi$ -системы красителей и гидроксильных групп поверхности. Сорбция красителя Синий патентованной V незначительно уменьшается с увеличением pH раствора. Возможно, это связано с тем, что молекула данного красителя более симметричная и происходит дополнительное взаимодействие группы  $=\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  с основными Бренстедовскими центрами оксида алюминия. Сорбция отрицательно заряженных триарилметановых красителей при pH >9 снижается, так как поверхность оксида алюминия в данной области pH заряжается отрицательно. По предложенному подходу в безалкогольных напитках спектрофотометрически определены красители E131 и E133.

По существующим ГОСТам, предусматривающим концентрирование и определение СПК в разнообразных пищевых продуктах, включая желе, карамели, специи, а также алкогольные и безалкогольные напитки, в качестве сорбента применяется  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [96-98], а основными операциями являются сорбция изучаемого красителя, его десорбция водным раствором аммиака, удаление последнего выпариванием и последующая идентификация синтетических красителей тонкослойной хроматографией.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  как сорбционный материал является перспективным сорбентом из-за его доступности, отсутствия собственной окраски, механической прочности и химической стойкости.

*Оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ).* Оксид кремния относится к особой группе неорганических матриц и наиболее распространён из-за своих физико-

химических характеристик, таких как механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям и высоким температурам (до 80° С). Он также не взаимодействует с поляризуемыми анионами, что позволяет получать сорбенты с более высокой эффективностью, большой площадью поверхности и высокой адсорбционной способностью [99-102]. Кроме того, силикагель может быть использован для создания материалов с нужным размером частиц, диаметром пор и удельной площадью поверхности. Вместе с тем, отличительные свойства силикагеля определяются возможностью получения материалов с необходимым размером частиц, диаметром пор и удельной площадью поверхности [90, 103-105].

В соответствии диаметром пор IUPAC классифицируют их как микропористые (<2 нм), мезопористые (2-50 нм) и макропористые (>50 нм) [106].

Кремнеземы являются прекрасной основой для получения сорбционных материалов, так как обладает рядом преимуществ, таких как химическая и термическая устойчивость, ненабухемость в различных растворителях, возможность варьирования структурных характеристик, наличие гидроксильных групп на поверхности. Следовательно, для выделения красителя из более сложных матриц лучше использовать SiO<sub>2</sub>.

Поверхностные силанольные группы (ОН–), обеспечивающие гидрофильность поверхности кремнезема, определяют его сорбционные свойства. На поверхности немодифицированного кремнезема установлено наличие как минимум трех типов групп: силанольных, силандиольных и силоксановых. Эти группы отличаются по химической природе и могут быть описаны различными простейшими формулами: Si(O<sub>0,5</sub>)<sub>4</sub> – силоксановые группы или Q<sub>4</sub> – центр, Si(O<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>ОН – силанольные или Q<sub>3</sub> – центр, Si(O<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>(ОН)<sub>2</sub> – силандиольные или Q<sub>2</sub> – центр (рисунок 1). Окислением на воздухе привитых к поверхности SiO<sub>2</sub> триметилсилильных групп можно получить Q<sub>1</sub> – центр, т.е. такой, в котором атом кремния связан с тремя гидроксильными фрагментами (Si(O<sub>0,5</sub>)<sub>1</sub>(ОН)<sub>3</sub>) [104].

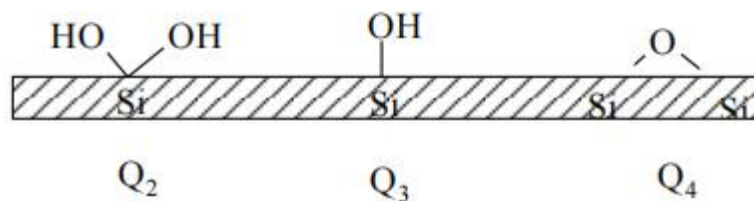


Рисунок 1 – Основные типы групп на поверхности кремнеземов:  $Q_2$  – силандиольные,  $Q_3$  – силанольные,  $Q_4$  – силоксановые

Поверхностные силанольные группы подразделяются на свободные, гемминальные, вицинальные (рисунок 2).

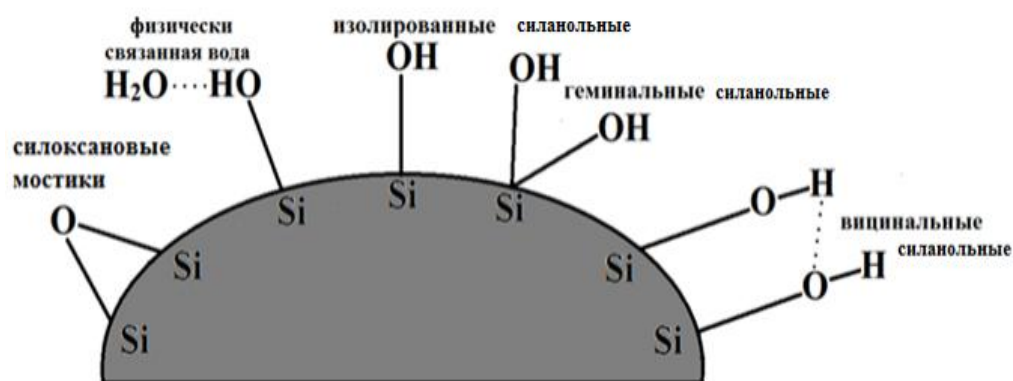


Рисунок 2 – Схема строения поверхности силикагеля

Силоксановые группы не проявляют реакционной активности, в отличие от силанольных групп, которые обладают слабыми кислотными свойствами и способны удерживать вещества с основными свойствами. Реакционная способность силикагеля может зависеть как от примеси металлов в матрице, так и от адсорбированной воды.

Поверхностный заряд оксида кремния зависит от pH, что влияет на адсорбцию ионных частиц из раствора. Поверхность немодифицированного силикагеля при  $pH < 2$  заряжена положительно, следовательно он может быть использован в качестве анионообменника, при pH 2 и выше заряд поверхности отрицателен. Это низкое значение изоэлектрической точки определяет широкий спектр применения силикагелевой матрицы в качестве катионообменника [99, 107].

Также нашли широкое применение для концентрирования и извлечения СПК химически модифицированные кремнеземы (ХМК). Эти материалы имеют на своей поверхности ковалентно закрепленные различные функциональные группы.

Для извлечения красителей из водных растворов после пробоподготовки разнообразных продуктов питания (безалкогольные и алкогольные напитки, кондитерские изделия, мясные изделия и т.д.) широко используются модифицированный кремнезем, на поверхности которого привиты окта- или гексадецильные группы (ХМК C18, C16).

Авторы работы [108] концентрирование красителей E102, E110, E123, E124, E129, E133 из матрицы объекта исследования (мясные продукты) производили на SiO<sub>2</sub>-C18 в динамической режиме из раствора метанола и воды (95:5), при этом степень извлечения составила 64-110%. Небольшое добавление воды позволяет концентрировать СПК более эффективно. Элюирование было выполнено смесью метанола и уксусной кислоты (95:5).

В исследовании [109] авторы используют картридж Sep-Pack C18 для извлечения красителей E102, E110, E123, E133 из напитков. Необходимую аликвоту образца пропускают через картридж и элюируют изопропиловым спиртом (18 % раствор).

Для определения пяти синтетических пищевых красителей (E104, E110, E124, E102 и E120) в таблетированных витаминах красители анализировали в течение 10 мин на колонке со стационарной фазой C18 (250 мм × 4,6 мм, 5 мкм) при 40 °C с изократическим элюированием, а подвижная фаза содержала ацетонитрил и смесь CH<sub>3</sub>COONa:CH<sub>3</sub>OH (85:15, v/v) в соотношении 10:90 (v/v) для капсул желтого цвета и 20:80 (v/v) для капсул красного цвета соответственно [110].

В работе [79] кремнеземный сорбент с гексадецильными группами (Диасорб-130-C16) был применен для извлечения красителей из напитков и фармацевтических препаратов. Сорбция сульфированных азокрасителей E102, E110, E124 и хинолинового красителя E104 достигает максимума в

кислой среде (1 М HCl – pH 1) и (1 М HCl – pH 2) соответственно. В отличие от них трифенилметановый краситель E143 поглощается в более широкой области pH (1М HCl – pH 6). Модифицированный гексадецильными группами диоксид кремния оказался эффективным адсорбентом для выделения и предварительного концентрирования пищевых красителей из сложных матриц.

Поверхность оксидов может быть заряженной положительно либо отрицательно в зависимости от значения pH элюента. Это позволяет данные матрицы использовать в качестве анионо- или катионообменников. Для получения более эффективных сорбентов с требуемыми свойствами и снижения влияния поверхности оксидов требуется модифицирование неорганической матрицы.

Высокая поверхностная концентрация гидроксильных групп позволяет эффективно модифицировать поверхность оксида полимерными аминами, в частности полигексаметиленгуанидином, для создания положительно заряженной поверхности. В результате получается высокоосновный анионообменник (pKa гуанидиновых групп  $\sim 11.3$ ), не обладающий собственной окраской. Отсутствие собственной окраски позволяет определять СПК непосредственно в фазе сорбента. Как было показано ранее, аминированные оксиды количественно экстрагировали сульфированные комплексообразующие реагенты в широком диапазоне pH со временем установления равновесия менее 10 мин [111-114].

Сорбция является эффективным методом для извлечения и концентрирования красителей из различных пищевых матриц. Для этого применяются различные по природе сорбенты, следовательно исследование сорбции красителей на различных сорбентах представляется актуальным.

Твердофазная экстракция (ТФЭ), обладающий определенными преимуществами, такими как простота, является одним из наиболее часто используемых методов определения пищевых красителей.

В работе [84] для определения водорастворимых красителей триарилметанового ряда предложен способ пробоподготовки с использованием твердофазной экстракции на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Селективное извлечение (полнота сорбции  $>94\%$ ) исследуемых красителей из водных растворов твердофазной экстракцией на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  достигается при pH 4. Сорбция осуществляется за счет электростатических взаимодействий между биполярными ионами красителей и положительно заряженной поверхностью  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , специфических взаимодействий сопряженной  $\pi$ -системы красителей и гидроксильных групп поверхности, взаимодействия OH-групп с ионами алюминия по механизму комплексообразования, а также за счет взаимодействия четвертичного атома азота основными центрами. Способ пробоподготовки апробирован при спектрофотометрическом определении в безалкогольных напитках красителей Синий патентованный V и Синий блестящий.

Для определения синтетических красителей (E102, E110, E123, E124, E132 и E133) в напитках с использованием d-ТФЭ с полимерным сорбентом Oasis ® HLB разработан простой, быстрый и эффективный метод [115]. Полимерный сорбент Oasis ® HLB был выбран из-за его двойной функциональности: гидрофильного N-винилпирролидона и липофильного дивинилбензола, что обеспечивает эффективную экстракцию соединений средней и высокой полярности. Раствор образца доводили до pH приблизительно 1-2, чтобы увеличить удержание анализируемых веществ за счет анионного обмена плюс Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, реализуемых на Oasis ® HLB при pH  $<7,27$  до тех пор, пока в водной фазе не оставалось цвета. Пробоподготовка с использованием d-ТФЭ позволила упростить процедуру и использовать меньшее количество сорбента по сравнению с ТФЭ.

Авторами работы [116] для более быстрого, простого и экологичного процесса твердофазной экстракции амарантового красителя из образцов воды и пищевых продуктов был успешно синтезирован новый адсорбент на основе

мембраны из полых волокон с нанокompозитным покрытием MnCoFe-LDH/Ni-MOF. Высокая эффективность экстракции может быть объяснена различными типами взаимодействий (включая сильные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, электростатические и т.д.) между анализируемым веществом и поверхностью адсорбента. Оптимизация всех параметров, влияющих на эффективность ТФЭ (таких как pH, раствор образца, время адсорбции и время десорбции), была выполнена с использованием методологии центральной композитной конструкции (central composite design).

Твердофазная экстракция является удобным и недорогим способом извлечения красителей из пищевой матрицы, не требующий применения больших объемов органических растворителей.

### **1.3 Методы определения синтетических пищевых красителей в различных пищевых продуктах**

Для определения синтетических пищевых красителей применяются различные методы анализа: хроматография [117-118], капиллярный электрофорез [119-121], спектрофотометрия [122-124], флуоресценция [125-126] и ряд электрохимических методов [127-129].

#### **1.3.1 Хроматографические и родственные методы**

Хроматографические методы определения СПК изучены достаточно широко. В основном они ориентированы на использовании обращенно-фазовой высоко-эффективной хроматографии (ОФ-ВЭЖХ), ультра ВЭЖХ, ионно-парной ВЭЖХ и тонкослойной хроматографии (ТСХ), позволяющих разделить практически любую смесь синтетических красителей.

Как правило, методом ВЭЖХ можно идентифицировать красители в достаточно большом количестве и проанализировать различные виды пищевых продуктов [130-132]. Для жидкостной хроматографии синтетические красители сначала должны быть извлечены из пищевых матриц и очищены перед хроматографическим анализом. Обычно в качестве

неподвижной фазы используют неполярные сорбенты. В качестве подвижных фаз используют смеси этанола, ацетата аммония, ацетонитрила.

Для определения синтетических красителей вариант *ОФ-ВЭЖХ* используется достаточно часто, что подтверждается многочисленными публикациями [77, 110, 133-136].

Метод *ОФ-ВЭЖХ* был успешно применен при определении красителей E110, E129, E104 и E102 в образцах мороженого, мармеладных мишек, жевательной резинки и конфет [137]. Элюирование проводили с использованием 3 подвижных фаз: подвижная фаза А – ацетатный буфер (рН=7,5, 1%), подвижная фаза В – ацетонитрил и подвижная фаза С – метанол. Скорость потока составляла 1,0 мл/мин, а объем впрыска – 20 мкл. Линейные диапазоны определяемых концентраций составляли 0,72-50 мг/л, 0,24-50 мг/л, 0,75-10 мг/л, и 0,69-50 мг/л для E102, E104, E110 и E129 соответственно с пределами обнаружения на уровне 0,20 мг/л.

Методом *ОФ-ВЭЖХ* количественно определяли красители Тартразин, Желтый «солнечный закат» и Красный очаровательный после предварительного концентрирования на магнитном сорбенте GO/UIO-66 [138]. В качестве растворителей для подвижной фазы применены 0,1 моль/л водного раствора ацетата аммония и смеси метанола и ацетонитрила в соотношении 80:20 по объему.

Ультра высокоэффективная жидкостная хроматография (*УВЭЖХ*) – это эффективный метод скоростного разделения сложных смесей веществ [139-143]. Основными преимуществами метода *УВЭЖХ* являются увеличение пропускной способности прибора, уменьшение времени анализа каждой пробы и экономия растворителя до 80%.

В варианте *ион-парной хроматографии* для улучшения удержания СПК и их разделения на хроматографической колонке в раствор в качестве *ион-парных реагентов* вносили различные четвертичные аммониевые основания [57, 144-147]. При взаимодействии этих веществ с анионами красителей

образуются нейтральные ионные ассоциаты, которые хорошо удерживаются неполярной стационарной фазой [109].

Для одновременного определения восьми наиболее часто используемых синтетических красителей (E110, E132, E122, E104, E124, E129, E133, E102) в напитках и пищевых продуктах предложена ВЭЖХ на колонке Phenomenex C18 (250 мм × 3 мм 4 мкм) при 40°C. Подвижная фаза состояла из  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (0,08 моль/л, pH=6) в качестве растворителя и ацетонитрил-метанол-водной смеси (25:25:50, v/v) в качестве компонента В. Использовалась программа линейного градиентного элюирования (5% – А в начале; линейное до 100% – В через 20 минут). Наиболее часто обнаруживаемым красителем в тестируемых образцах был кармуазин с концентрацией 386 мкг/г. Кроме того, концентрация красителя была выше допустимого уровня в 28,6% напитков, 40% пищевых продуктов со льдом и 100% фруктовых рулетов [148].

Ионно-парная хроматография является важным аналитическим методом для определения синтетических пищевых красителей. Полезность метода была дополнительно повышена за счет усовершенствования коммерчески доступных стационарных фаз.

Для детектирования красителей наиболее широко используют спектрофотометрические детекторы в ультрафиолетовой и видимой областях (UV-Vis) [68, 70, 149, 150], диодно-матричные детекторы (DAD) [132, 151-153], импульсные амперометрические детекторы (PAD) [154], фотодиодные детекторы (PDA) [155-159], масс-спектрометрические (MS) [160-161], tandemные масс-спектрометрические (MS/MS) [162-166], квадрупольные/времяпролетные масс-спектрометрией (QT/OF-MS) [142], квадрупольные/времяпролетные tandemные масс-спектрометрические (QTOF-MS/MS) [140], матрично-ионизационные времяпролетные масс-спектрометрические (MALDI-TOF/MS) [167], элеткрораспылительной ионизацией tandemной масс-спектрометрические (ESI-MS/MS) [168].

В работе [115] после d-ТФЭ красителей на полимерном сорбенте Oasis® HLB для количественной оценки содержания красителей была использована высокоэффективная жидкостная хроматография с детекцией УФ-видимая область (ВЭЖХ-UV-Vis). Результаты извлечения, из растворов с концентрациями в 0,5; 1,0 и 1,5 мг/л, составляли от 76 до 108% с относительным стандартным отклонением <18%. Предел количественного определения метода составлял 0,5 мг/л. Разработанный метод был применен к анализу коммерческих спортивных напитков.

В работе [68] авторами описана экстракция и мониторинг очаровательного красного E129, используемого в качестве пищевой добавки в образцах фруктовых соков и воды UA-D-μ-SPE-HPLC-UV с использованием магнитного нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuS@Ni<sub>2</sub>P-УНТ. Анализируемые вещества сорбировались Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuS@Ni<sub>2</sub>P-УНТ в периодическом эксперименте в ультразвуковой ванне, собирались с помощью супермагнита. Экстрагированный аналит элюировали с сорбента минимальным объемом ТГФ (0,160 мл) под ультразвуком и определяли содержание E129 с помощью ВЭЖХ-УФ.

С использованием упакованных волокон (PFTФЭ) и ВЭЖХ-DAD разработан простой аналитический метод определения семи синтетических красителей: Тартразина, Амаранта), Понсо 4R, Желтого «солнечного заката», Красного очаровательного, Эритрозина В и Бриллиантового синего, в пищевых образцах [149]. Смесь метанол/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обеспечил достаточно хорошую степень десорбции. Метод показал хорошую чувствительность, селективность, воспроизводимость определения для образцов синтетических красителей в повседневных снеках (консервированные фрукты, ароматизированный йогурт и фруктовые леденцы). Аналитический метод проверки точности предлагаемого метода был использован на основе китайского национального стандарта [169].

Метод ОФ-ВЭЖХ с диодно-матричным детектором (DAD) был использован при идентификации и определении СПК E104, E110, E124, E102

и E120 в наборе из десяти витаминных образцов (витамин Е, витамин С, витамин В и витамин АД) различных производителей [110]. Красители анализировали в течение 10 мин на колонке со стационарной фазой C18 (250 мм×4,6 мм, 5 мкм) при 40 °С с изократическим элюированием, а подвижная фаза содержала ацетонитрил и смесь  $\text{CH}_3\text{COONa}:\text{CH}_3\text{OH}$  (85:15, v/v) в соотношении 10:90 (v/v) для капсул желтого цвета и 20:80 (v/v) для капсул красного цвета соответственно. Для контроля красителей в диапазоне от 190 до 800 нм использовался детектор с диодной решеткой. Установлено, что анализируемые образцы содержали синтетические красители в диапазоне концентраций от  $79,5 \pm 0,01$  мкг/капсула E124, до  $524 \pm 0,01$  мкг/капсула E102.

Авторами работы [157] была представлена разработка простого метода проточно-инжекционной хроматографии (FIAC) в сочетании с хемометрическими инструментами (PLS – модель с частичными наименьшими квадратами) для выполнения определения Паракрасного PR, Судана I (SI) и Судана II (SII) в образцах различных специй (куркума, карри, паприка, и их сладкие, копченые и острые сорта). Эта комбинация дает возможность сократить время анализа и свести к минимуму расход растворителей или реагентов. Образцы анализировали с помощью системы ВЭЖХ Waters 600, оснащенной матричным фотодиодным детектором Waters 996.

Метод ВЭЖХ с фотодиодным детектором (PDA) так же рассматривается в работе [158], где впервые была представлена эффективная и простая микроэкстракция синтетических красителей (Синий блестящий FCF, Индигокармин, Желтый солнечный закат FCF, Судан I, Судан II, Судан III) из образцов пищевых продуктов. Предложенная методика состоит из двух этапов: 1) концентрирование красителей из твердофазного образца в мицеллярный раствор первичного амина; 2) предварительное концентрирование экстрагированных красителей в супрамолекулярную фазу растворителя, полученную из полученного мицеллярного раствора в процессе коацервации. Было обнаружено, что мицеллярный раствор 1-

октиламина обеспечивает эффективное выделение гидрофобных и гидрофильных синтетических красителей из твердофазных образцов пищевых продуктов. Было подтверждено, что добавление монотерпеноидов в раствор мицеллярных аналитов, содержащий анализируемые вещества, способствует коацервации и образованию супрафазы. Полученная супрафаза обеспечила предварительную концентрацию анализируемых веществ и совместимость с системой ВЭЖХ-PDA.

Для быстрого скрининга и определения 23 синтетических красителей в специях был разработан метод разбавления и дробления на основе последовательного сбора всей теоретической массы фрагментов-ионов (SWATH-MS). Анализ проводился с использованием УВЭЖХ-QTOF-MS с режимом сканирования полосы. Целевые анализируемые вещества экстрагировали смешанной системой растворителей из воды, ацетонитрила и ацетона с последующим 5-кратным разведением метанола, содержащим 0,1% муравьиной кислоты, перед анализом. Разделение и обнаружение 23 красителей были выполнены за 8 минут при одном запуске в оптимальных условиях [142]. Были оптимизированы условия предварительной обработки, и была проведена валидация метода с точки зрения селективности, линейности, пределов обнаружения, пределов количественного определения, матричного эффекта, точности. Разработанный метод применен для обнаружения красителей в специях, ни один из исследованных СПК не был обнаружен в образцах порошка чили и тмина. Этот метод представляет собой многообещающую альтернативу для экспрессного обнаружения запрещенных красителей в пищевой продукции.

Для выявления и идентификации синтетических красителей в специях был разработан многоклассовый широкоформатный метод скрининга. Скрининг проводился методом УВЭЖХ-QTOF-MS с последовательным оконным получением всех теоретических фрагмент-ионных спектров SWATH [140]. Чтобы обнаружить и идентифицировать соединения с высокой степенью достоверности, была создана самодельная база данных

QTOF-MS/MS, содержащая около ста запрещенных красителей и искусственных красителей. Критерии обнаружения и идентификации: время удерживания составило  $\pm 0,1$  мин от исходного, массовая ошибка была ниже или равна 5 ppm. Наилучшее разделение и форма пика для большинства красителей, добавленных в библиотеку, были получены с применением колонки ACQUITY VEN C18 при 50 °C и подвижной фазы 10 mM аммоний ацетатного буфера (фаза А) с MeOH (фаза В) и скорости потока 0,5 мл/мин. Метод скрининга был подтвержден с помощью сорока одного соединения путем экспериментов с шипованием в экстрактах карри и паприки. Затем эта процедура использовалась для отбора полевых образцов специй и смесей специй, купленных на швейцарских рынках. Среди восьми несоответствующих образцов были обнаружены Судан IV, Судан I, Биксин (E160b) и Понсо 4R (E124).

*Тонкослойная хроматография (ТСХ)* – простой, эффективный и экономичный метод обнаружения синтетических пищевых красителей в различных пищевых матрицах. Он может быть применен для скрининга большого количества образцов за достаточно короткое время [109, 170-176].

Так в работе [83] для определения концентрации азокрасителей после их сорбции из безалкогольных напитков оксидом алюминия при pH 2, был использован метод ТСХ с применением компьютерной денситометрии. В результате исследования было установлено, что сорбция азокрасителей оксидом алюминия в данной среде позволяет эффективно сорбировать их из водных растворов с высокой степенью извлечения (>92%). Данная методика была применена для определения красителей в безалкогольных напитках, в которых были обнаружены азокрасители: Тартразин, Желтый «солнечный закат», Азорубин, не указанные в составе. Содержание азокрасителей в некоторых напитках превысило максимально допустимый уровень. Метод ТСХ и компьютерная денситометрия обладают высокой селективностью и чувствительностью при определении азокрасителей.

В исследовании [177] описан простой метод тонкослойной хроматографии для качественного определения Судана-I, II, III и IV в пальмовом масле, поступающем с разных рынков. Исследование включало экстракцию образца, подготовку пластин для ТСХ, разделение, обнаружение и визуализацию красителей на пластинах. Красители экстрагировали растворителем ацетонитрилом. Образцы экстрактов декантировали и анализировали методом простой тонкослойной хроматографии в системе растворителей гексан, хлороформ и уксусная кислота.

Исходя из вышеперечисленных исследовательских данных, при использовании хроматографического метода для определения красителей стадия пробоподготовки является более длительной и сложной. Например, для твердых образцов пробоподготовка включает следующие этапы: растворение образца, центрифугирование, сорбцию и десорбцию с использованием сорбента или экстракцию красителей, фильтрацию и растворение в соответствующем растворителе.

*Капиллярный электрофорез* использовался для определения красителей в различных матрицах [178-182]. Основное преимущество метода капиллярного электрофореза перед ВЭЖХ заключается в том, что используется гораздо меньше растворителя (несколько микролитров на каждый анализ), что делает процедуру более экологически чистой. Разделение капиллярным электрофорезом основано на подвижности заряженных и незаряженных молекул под действием приложенного напряжения. Помимо приложенного напряжения, в конце капиллярной колонки используется буферный фоновый электролит для ускорения разделения перед обнаружением [183-184].

В работе [185] апробирована методика капиллярного электрофореза, которая позволяет идентифицировать и количественно определять содержание синтетических пищевых красителей в составе безалкогольных и алкогольных напитков. Для исследования были выбраны 13 красителей. В результате мониторинга были обнаружены случаи фальсификации и

превышения рекомендуемых дозировок красителей E128, E124, E102, E110 и E132 в напитках.

Авторы исследования [186] предложили новый и чувствительный аналитический метод, основанный на эффективной очистке образца и вводе пробы с усилением поля методом предварительной концентрации в режиме онлайн при капиллярном электрофорезе с бесконтактным определением электропроводности для одновременного определения синтетических пищевых красителей в образцах консервированных фруктов. Для устранения сложных матричных помех, то есть большого количества неорганических солей (например, NaCl, KCl) и биомолекул, сосуществовавших со следовыми количествами пищевых красителей в образцах консервированных фруктов, в процедуре очистки образца использовалась дисперсионная твердофазная экстракция. Достигнуто разделение пяти синтетических пищевых красителей (E102, E110, E124, E124 и E133). Пределы обнаружения для этих пяти пищевых красителей находились в диапазоне от 0,035 до 0,055 мг/кг. Точность определения содержания красителей в образцах консервированных фруктов подтверждена методом «введено-найдено». Относительные стандартные отклонения внутри- и межсуточных интервалов были ниже 5%.

Капиллярный электрофорез является высокоэффективным инструментом для разделения смесей сложных соединений. Метод капиллярного электрофореза известен своей быстротой, экономичным использованием образцов и реагентов, а также возможностью работы как с модифицированными, так и с немодифицированными кварцевыми капиллярами. Постоянное совершенствование методов электрофоретического разделения существенно их расширило и позволило определять высокополярные, термолабильные, нейтральные и неполярные термостабильные соединения. Капиллярный электрофорез применяют для анализа смеси нескольких красителей, но сам метод характеризуется длительностью пробоподготовки и анализа, а также низкой чувствительностью.

### 1.3.2 Электрохимические методы

В последнее время различные электрохимические методы, как методы определения синтетических пищевых красителей, привлекают внимание. Они обладают особыми свойствами, такими как заметная чувствительность, замечательная точность, способность обнаруживать несколько компонентов одновременно, миниатюризация и возможность модификации по сравнению с другими подходами. Среди электроаналитических методов наиболее широко используются вольтамперометрические методы. В частности, предпочтение отдается методам циклической, прямоугольной и дифференциально-импульсной вольтамперометрии [74, 87, 187-193].

Красители E110, E102 и E129 в тройной смеси в шампуне для волос и апельсиновом соке определяли методами циклической и дифференциальной импульсивной вольтамперометрией на углеродно-пастовом электроде. Значения относительного стандартного отклонения не превышает 5 %, что подтверждает точность метода для анализа реальных образцов [73].

Одним из современных направлений в электрохимической химии являются датчики, изготовленные на основе химически модифицированных электродов. Основными проблемами при анализе следовых уровней являются высокий окислительно-восстановительный потенциал и низкая чувствительность электроактивных материалов на немодифицированной поверхности электрода. Кроме того, кинетика электрода оптимизируется за счет модификации поверхности, что повышает селективность и чувствительность обнаружения.

В последние годы использовались различные модифицированные электроды: композиты на основе графена/ $\text{TiO}_2$ -Ag, содержащие различные количества наночастиц  $\text{TiO}_2$ -Ag (5, 10 или 15 мас.%) [194], карандашный графитовый электрод, модифицированный графен/поли(L-фенилаланином) [195], модифицированный с электрохимическим восстановлением оксидом графена поли(L-аргинин)/стеклоуглеродный электрод [196], электрод с наночастицами золота (AuNPs) и никель (II)-фталоцианин-тетрасульфониом

(NiTsPc) [197], углеродный электрод, восстановленный оксидом графена (rGO) и модифицированный пленкой метионина с трафаретной печатью (rGO-methionine/SPCE) [198], электрохимический сенсор на основе нанолитовых оксидов графена (GO) с закрепленным  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , легированных наночастицами никеля ( $\text{Ni-Co}_3\text{O}_4\text{NPs/GO}$ ) [199], стеклоуглеродистый электрод с покрытием из нанопористого золота, функционализированными наноккомпозитами оксид графена/хитозан/ионная жидкость (fGO/CS/IL/NPG/GCE) [200], электрохимический сенсор ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ ) [201], электрод из пасты многослойных углеродных нанотрубок с поли (глутаминовой кислотой) с электрохимической полимеризацией P(GA)LMWCNTPE [202], электрод из одностенных углеродных нанотрубок, модифицированных NiO, и ионной жидкости (IL) из гексафторфосфата N-октилпиридиния ( $\text{NiO-SWCNTs NC/IL}$ ) [203], электрод содержащий NiO/углеродные нанотрубки, модифицированный 1-метил-3-бутилимидазолий бромидом в качестве связующего звена (CPE/1-M-3BIBr/NiO/УНТ) [204].

В работе [205] предварительно катодно-обработанный алмазный электрод, легированный бором, и 0,30 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве вспомогательного электролита использованы при разработке методики для одновременного определения красителей индигокармина и очаровательного красного в конфетах методом импульсной амперометрии. Использовалась форма волны с двумя потенциалами, вызывающая электроокисление либо E132 отдельно, либо E132 и E129 одновременно. Вычитание сигналов тока использовали для количественного определения ИНД и ОК в диапазонах концентраций 70,0-1000 нмоль/л и 40,0-770 нмоль/л, с пределами обнаружения 40,0 нмоль/л и 7,0 нмоль/л соответственно. Предложенный метод, позволяющий проводить до 153 определений в час с хорошей точностью, был успешно применен при количественном определении этих красителей в образцах коммерческих конфет. Правильность результатов подтверждена сравнением с результатами, полученными методом ВЭЖХ.

Для быстрого и чувствительного определения тартразина методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии был разработан новый электрохимический датчик, основанный на модификации углеродного пастообразного электрода ионной жидкостью (1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборатом) и композитом  $\text{AuTiO}_2/\text{GO}$  ( $\text{IL}/\text{AuTiO}_2/\text{GO}/\text{CPE}$ ). Для демонстрации эффективности метода была изучена воспроизводимость, и полученные значения RSD % составили 2,72%. Метод применялся для чувствительного определения Тартразина в образцах изотонического напитка, горчицы и Желтого «солнечного заката» для яиц со степенью извлечения от 98,55% до 103,62% [206].

Для совместного обнаружения Тартразина и Кармуазина был разработан угольный пастообразный электрод, модифицированный ионной жидкостью (1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфатом) и нанокompозитом  $\text{MoO}_3/\text{WO}_3$  ( $\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{ILCPE}$ ) в качестве электрохимического датчика. Метод DPV был применен для оценки электрохимических реакций Тартразина и Кармуазина, результаты которого подтвердили значительное улучшение электрохимических характеристик на модифицированной поверхности электрода. Данные дифференциально-импульсной вольтамперометрии в 0,1 М фосфатном буферном растворе при значении pH 7,0 позволили разработать метод определения кармуазина в динамическом диапазоне 0,5-100 мкМ с пределом обнаружения 0,15 мкМ. Датчик показал хорошую стабильность, селективность и успешно применен для определения красителей во фруктах [75].

Самым большим недостатком электрохимических методов с их выдающимися возможностями является то, что они еще не в полной мере используются в рутинном анализе. Причина этого в том, что, хотя электрохимические методы получили большое развитие за последние три десятилетия, эксперты-аналитики не часто встречаются в этой области.

### 1.3.3 Спектрофотометрические методы

Благодаря простоте выполнения, надёжности и экспрессности при значительной чувствительности спектрофотометрический метод получил обширное распространение при определении интенсивно окрашенных синтетических пищевых красителей и имеет более низкие эксплуатационные расходы, чем другие инструментальные методы [51, 207-209].

Однако, поскольку в пищевых продуктах и напитках содержатся в значительных количествах другие органические соединения, в том числе имеющие окраску, появляется необходимость выделения и концентрирования СПК перед их последующим фотометрическим определением [66, 210-217].

В работах [218-219] предложен эффективный, простой и недорогой метод спектрофотометрического определения пищевых красителей Бриллиантового синего, Желтого «солнечного заката», Понсо 4R и Тартразина после твердофазной экстракции в полиметакрилатную матрицу в напитках и Малахитового зеленого в образцах морской рыбы. Метод обеспечил приемлемые линейные диапазоны 0,01-3,0 мг/л и 0,5-30 мг/л соответственно. Коэффициент корреляции, полученный при оптимальных условиях, составил 0,995. Был проведен анализ содержания красителей в напитках и соках. Результаты, полученные с использованием спектрофотометрического метода с твердофазной экстракцией, сопоставимы с данными, полученным с помощью ВЭЖХ.

Смесь красителей Красный очаровательный и Синий блестящий количественно определена спектрофотометрией после их концентрирования на синтетическом стирольном полимере Dowex Optipore V493 в диапазоне рН от 3 до 6. Методика может применяться либо для определения E129, E133 и E110, либо для одновременного определения E129-E133 и E133-E110 в энергетических напитках, сиропах и конфетах [220].

Аналогичный подход применен для определения этих же красителей в фармацевтических, промышленных и пищевых образцах с предварительным концентрированием на смоле Ambrelite XAD-7 [67].

*Производная спектрофотометрия* – эффективный вариант спектрофотометрического метода анализа, чаще всего применяющийся при анализе сложных многокомпонентных систем. В данном методе аналитическим сигналом является не оптическая плотность, а ее производная (от 1-го до 5-го порядков). Он позволяет определить несколько компонентов одновременно в одном образце без необходимости применения сложных математических приемов обработки спектров, и идентифицировать вещества по производным их спектров поглощения [221-227]. Производная спектрофотометрия позволяет повысить селективность и чувствительность спектрофотометрического анализа.

Авторы исследования [228] оценивают возможности количественного определения красителей Желтый «солнечный закат» и Понсо 4R при их совместном присутствии методами Фирордта и первой производной при «нулевом пересечении» в модельных растворах.

В работе [229], чтобы реализовать метод Фиррорда были подобраны длины волн отдельных компонентов с максимальным различием коэффициентов поглощения. При разной концентрации красителей изучено влияние шага дифференцирования на величину производной, которая соответствует максимуму поглощения в спектре нулевого заряда. Для красителей Желтый «солнечный закат» и Понсо 4 R значения «нулевых пересечений» первых производных спектров поглощения составили 482,5 нм и 507 нм соответственно, при оптимальном шаге дифференцирования 2 нм. Установлено, что погрешность определения индивидуальных красителей методом Фиррорда больше, чем методом производной спектрофотометрии.

Авторы исследования [230] с применением хемометрических методов обработки данных таких, как ПЛС (проекция на латентные структуры), РГК (регрессия на главные компоненты) количественно определяют красители

E110 и E124 в 16 модельных смесях с различными концентрациями в диапазоне от 2 мг/л до 20 мг/л. Для обучающего набора 11 бинарных смесей использовались спектры поглощения и первая производная спектров поглощения (далее нулевого (0D) и первого порядков (1D)), остальные смеси в качестве проверочных. Порядок производных спектров поглощения составил от 2 до 6 соответственно. Уравнения зависимостей «введено-найденно» имеют тангенс наклона  $\sim 1$ , с коэффициентом корреляции близкой к 1. При концентрации 2 мг/л красителя Желтый «солнечный закат» наблюдается наибольшая погрешность при определении. Следовательно, хемометрические методы могут обеспечивать высокую точность при спектрофотометрическом определении компонентов в смесях с перекрыванием полос поглощения.

Инструментальные параметры регистрации спектров, такие как скорость сканирования спектра, ширина щели монохроматора, частота регистрации оптических плотностей и другие, значительно влияют на форму и характеристики производных спектров, и поэтому при использовании производной спектрофотометрии следует их учитывать. При использовании прибора одного и того же типа в одинаковых условиях регистрации спектров можно получить хорошо воспроизводимые результаты. На практике зачастую используют производные спектры 1-го и 2-го порядков, так как при многократном дифференцировании возрастают и погрешности результатов анализа.

Экстракционно-фотометрический метод основывается на экстракции и последующем фотометрическом определении исследуемого компонента в органической фазе. Чаще всего метод применяется при анализе сложных смесей, например, если нужно определить малые количества вещества в присутствии больших количеств других (не только выделение, но и концентрирование), определении примесей в присутствии основных компонентов (особо чистые вещества) или же определение исследуемого вещества затруднено [231].

Спектрофотометрический метод пересечения первой производной при «нулевом пересечении» в сочетании с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией с использованием ионной жидкости применен при количественном определении трифенилметановых красителей Бриллиантовый зеленый (БЗ) и Кристаллический фиолетовый (КФ) в бинарных смесях. Амплитуда спектров первой производной, пересекающей ноль, при 670 нм и 532 нм была выбрана для определения красителей БЗ и КФ соответственно. Предел обнаружения 2,7 мкг/л и 1,4 мкг/л для красителей БЗ и КФ соответственно. Метод был апробирован для одновременного анализа красителей БГ и КФ в образцах рыбы и воды с количественным извлечением [229].

В работе [232] предложен способ количественного определения пищевых синтетических кислотных красителей (E102, E104, E110, E122-E124, E127-E129, E131-E133, E142, E143, E151, E155) в жидких пищевых продуктах (соки, напитки, вина и др.). Метод основан на предварительном извлечении хлороформом окрашенных гидрофобных примесей и красителя эритрозина, удалении изоамиловым спиртом хинолинового желтого, последующем извлечении оставшихся красителей раствором хлорид триокиметиламмония в хлороформе и фотометрическом определении в экстракте. В различных экстракционных смесях установлены коэффициенты распределения и степени извлечения красителей. Исследованные синтетические красители с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М количественно извлекаются  $2 \cdot 10^{-4}$  М растворами хлорида триокиметиламмония в хлороформе и толуоле. Методом ВЭЖХ-DAD подтверждена правильность разработанного экстракционно-фотометрического способа определения синтетических красителей в пищевых продуктах.

В работах [233-234] после микроэкстракционного концентрирования красителей Красного очаровательного, Тартразина, Азорубина, Желтого «солнечного заката» и Зеленого быстрого двухфазной системой (ABS) на основе ТБАБ с сульфатом аммония в качестве высаливающего агента

концентрат элюировали дистиллированной водой, а красители в элюате определяли спектрофотометрическим методом. Извлечение всех красителей составляло не ниже 97% при pH 2,3-9,5 в течение 1 мин. Пределы обнаружения составляли 0,02, 0,03, 0,03, 0,04 и 0,02 мг/л красного очаровательного, тартразина, азорубина, желтого «солнечного заката» и зеленого быстрого соответственно. Процедура применялась для определения красителей в напитках, жидкости для полоскания рта, пасхальном наборе для окрашивания яиц и препарате Ибупрофен.

Сорбционное извлечение и дальнейшее определение синтетических красителей непосредственно в фазе сорбента с использованием метода спектроскопии диффузного отражения предложены в работах [32, 63, 76, 78, 80].

Например, авторы работы [89] предоставляют результаты сравнительного исследования пяти анионных пищевых красителей (3 сульфазокрасителя – E102, E110, E124; хинофталоновый краситель – E104; и трифенилметановый краситель – E143) и четырех различных сорбентах (кремнезем-С16, сверхсшитый полистирол, оксид алюминия и пенополиуретан). Изучено влияние pH, ионной силы; рассчитаны количественные характеристики сорбции красителя и оценен эффективность различных сорбентов по отношению к красителям и сравнены оптические характеристики СПК на поверхности сорбента; предложены возможные механизмы сорбции; выявлено причины влияния на эффективность сорбции структуры красителей и природы сорбентов. На основе этого исследования были даны рекомендации по сорбционному выделению и предварительному концентрированию анионных пищевых красителей и разработан метод прямого определения красителей методом спектроскопии диффузного отражения на поверхности сорбента после предварительного концентрирования.

Главные преимущества твердофазной спектрофотометрии для количественной оценки содержания синтетических пищевых красителей нет

необходимости в использовании дорогостоящего оборудования, токсичных веществ; достаточно простые и быстрые операции анализа; возможность проведения экспресс-мониторинга синтетических красителей в полевых условиях.

### **Заключение к главе 1**

Исходя из анализа публикаций, по методам определения синтетических пищевых красителей видно, что для их определения используют самые различные аналитические методы. В большинстве случаев для разделения и определения красителей как индивидуально, и так в смесях используются хроматографические методы. Показано, что применение хеометрических методов обеспечивает высокую точность спектрофотометрического определения компонентов в смесях. Спектрофотометрические методы характеризуются достаточно высокой чувствительностью определения синтетических пищевых красителей с пределами обнаружения на уровне 0,1 – 4 мг/л и линейностью градуировочных графиков в диапазоне 1-2 порядков.

Экстракционная спектрофотометрия позволяет разделять вещества с резко отличающимися концентрациями, поэтому эффективно его применение при определении микропримесей элементов в особо чистых веществах. В последнее время привлекают внимание различные электрохимические методы определения синтетических пищевых красителей, характеризующиеся высокой чувствительностью (пределы обнаружения синтетических пищевых красителей, например вольтамперометрическим методом, находятся на уровне 0,02 – 0,05 мг/л).

Разработка достаточно простых и дешевых способов определения синтетических красителей является актуальной задачей, так как большинство существующих в настоящее время методов их определения требуют применения дорогостоящего оборудования и достаточно длительного времени проведения анализа. Перспективным является использование для

концентрирования и определения синтетических пищевых красителей сорбционных материалов различной природы. Аналитические характеристики методик с их использованием зависят от природы сорбента. При использовании полиметакрилатных матриц пределы обнаружения синтетических пищевых красителей составляют 0,05-0,3 мг/л, а при использовании обращено-фазового сорбента Диасорб-130-С16 и оксида алюминия – 0,2-0,6 мг/л. Использование сорбентов позволяет снижать пределы обнаружения синтетических пищевых красителей за счет возможности их предварительного концентрирования из большого объема раствора.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные вещества

В работе были использованы следующие красители: желтый «солнечный закат» FCF (Sigma-Aldrich), понсо 4R (Sigma-Aldrich), тартразин (Sigma-Aldrich), кармуазин (Sigma-Aldrich), желтый хинолиновый WS (Acros organic), синий блестящий FCF (Dynemic), зеленый прочный FCF (Sigma-Aldrich) и индигокармин (Sigma-Aldrich). Характеристики красителей приведены в таблице 2. Исходные растворы красителей ( $C_{\text{СПК}}=1,0$  г/л) готовили растворением точной навески препарата в деионизированной воде в пересчете на чистое вещество.

Растворы с заданными значениями pH получали с помощью уксусно-ацетатного (pH 4,0-6,3) буферного раствора, а также его корректировкой посредством добавления растворов NaOH и HCl квалификации ос.ч.

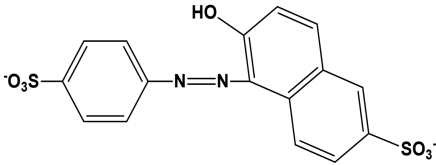
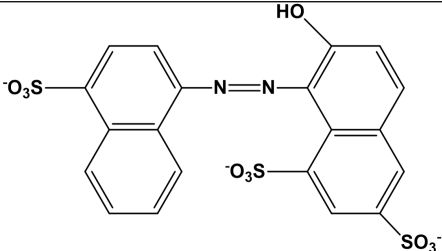
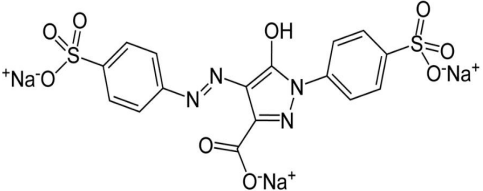
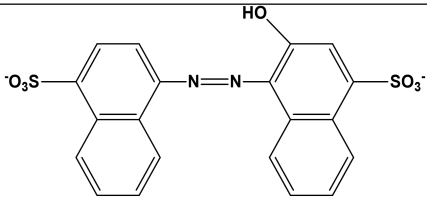
Характеристики кремнеземов и оксида алюминия, использованных в качестве матриц для получения сорбентов, приведены в таблице 3.

Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидина) (ПДДГ) Институт эколого-технологических проблем (Москва, Россия), полидиаллилдиметиламмония (ПДДА), гексадиметрин бромид (ПБ), Sigma Aldrich (США) в деионизированной воде.

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

В работе использовали аскорбиновую, лимонную, бензойную кислоты, глюкозу, цитрат-ионы, кофеин квалификации «х.ч». Растворы реагентов готовили растворением их навесок в деионизированной воде.

Таблица 2 – Характеристики синтетических красителей

| Краситель                          | Структурная формула                                                                 | pK <sub>a</sub>                  | Функциональная группа          | Форма перехода                                                        | λ <sub>max</sub> , нм | Чистота, % | Ссылка    |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|-----------|
| 1                                  | 2                                                                                   | 3                                | 4                              | 5                                                                     | 6                     | 7          | 8         |
| Азокрасители                       |                                                                                     |                                  |                                |                                                                       |                       |            |           |
| Желтый «солнечный закат» FCF (ЖСЗ) |    | -1,16<br>0,32<br>2,9<br><br>10,6 | HSO <sub>3</sub><br><br><br>OH | протонирование атома азота азогруппы<br>из двух- в трехзарядный анион | 480                   | 90         | [83, 89]  |
| Понсо 4R (П-4R)                    |    | -,67<br>-0,46<br>0,03<br>9,5     | HSO <sub>3</sub><br><br><br>OH | из двух- в трехзарядный анион<br>из трех- в четырехзарядный анион     | 510                   | 85         | [89, 236] |
| Тартразин (ТАР)                    |   | -1,37<br>-1,19<br>2,9<br>6,7     | COOH<br>OH                     | из двух- в трехзарядный анион<br>из трех- в четырехзарядный анион     | 430                   | 85         | [83, 89]  |
| Кармуазин (КАР)                    |  | 3,88<br><br>8,33                 | -N=N-<br><br>-NH-NH-           | протонирование атома азота азогруппы<br>из двух- в трехзарядный анион | 520                   | 85         | [83, 235] |

Продолжение таблицы 2

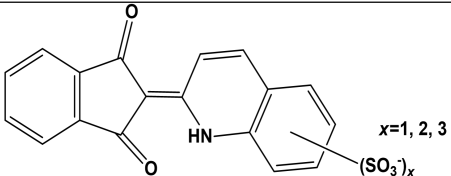
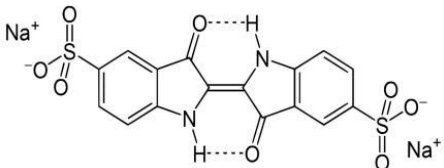
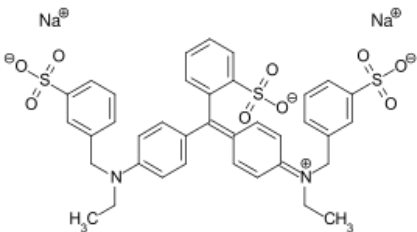
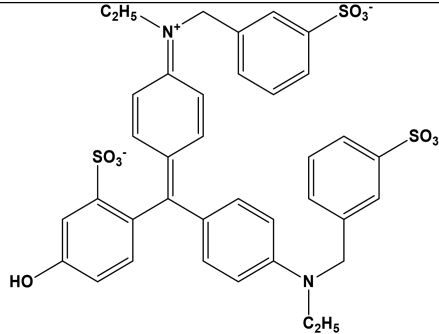
| 1                                  | 2                                                                                   | 3                            | 4                                                                | 5                                                                                                                            | 6   | 7  | 8     |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|-------|
| Хинофталоновые                     |                                                                                     |                              |                                                                  |                                                                                                                              |     |    |       |
| Хинолино-<br>вый<br>желтый<br>(ХЖ) |    | -1,2<br>-0,5<br>6,4-7,5      | HSO <sub>3</sub><br><br>NH <sup>+</sup>                          | из двух- в трехзарядный анион<br>из трех- в четырехзарядный анион                                                            | 410 | 95 | [89]  |
| Индигоидные                        |                                                                                     |                              |                                                                  |                                                                                                                              |     |    |       |
| Индиго-<br>кармин<br>(ИНД)         |    | 7,4<br>12,1<br>12,3<br>12,8  |                                                                  |                                                                                                                              | 610 | 85 | [237] |
| Триарилметановые                   |                                                                                     |                              |                                                                  |                                                                                                                              |     |    |       |
| Синий<br>блестящий<br>FCF (СБ)     |   | 1,93<br><br>7,58<br><br>9,87 | HSO <sub>3</sub><br><br>HSO <sub>3</sub><br><br>HSO <sub>3</sub> | из однозарядного катиона в<br>биполярный ион<br>из биполярного иона в<br>однозарядный анион<br>из одно- в двухзарядный анион | 630 | 85 | [84]  |
| Зеленый<br>прочный<br>FCF (ЗП)     |  | -1,0<br>-0,8<br>1,6<br>7,5   | HSO <sub>3</sub><br><br>NH <sup>+</sup><br>OH                    | из одно- в двухзарядный анион<br>из двух- в трехзарядный анион                                                               | 620 | 90 | [89]  |

Таблица 3 — Характеристики кремнеземов и оксида алюминия

| Основа для сорбента                      | Диаметр пор, нм | Фракция, мкм        | Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г | Производство                           |
|------------------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Силохром С-120 (SC)                      | 50              | 160-350             | 120                                             | ЗАО НПФ Люминофор (Ставрополь, Россия) |
| Silica gel 60 (SG)                       | 6               | 63-200              | 450                                             | Merck (Германия)                       |
| Silica gel Davisil Grade 365 (SD)        | 6               | 150-250             | 480                                             | Sigma Aldrich (США)                    |
| Silasorb 300 (SS)                        | 10              | 30                  | 300                                             | Chemapol (Чехия)                       |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15              | 63-200              | 256                                             | Merck (Германия)                       |
| Кремнеземная ткань Supersil S (SF)       | -               | диаметр волокон 6-9 | -                                               | ЗАО «Суперсилика» (Россия)             |

## 2.2 Приборы и оборудование

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

pH растворов контролировали при помощи ионметра SevenEasy MeterS20 (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).

Деионизованную воду (18,1 МΩ см-1) получали на установке Barnstead E-pure D4642-33 (Barnstead International, США).

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

## 2.3 Методика эксперимента

### 2.3.1 Модифицирование поверхности оксидов кремния и алюминия полиаминами

Нековалентное модифицирование является самым простым способом получения сорбентов.

Модифицирование поверхности неорганических оксидов проводили по методике [113] обработкой предварительно активированного оксида полимерными полиаминами. Синтез сорбентов на основе кремнезёмной ткани SF-ПГМГ и SF-ПДДА проводили по аналогичной методике, но перед активированием поверхности раствором гидроксида натрия ткань выдерживали в ацетоне в течении 15 мин, затем промывали деионизированной водой. Далее выдерживали в течение 1,5 ч в растворе хлороводородной кислоты. После промывали деионизированной водой, помещали в раствор гидроксида натрия с рН 9,0 и выдерживали в течение 1 час, промывали водой и далее поступали как описано в [114].

### **2.3.2 Сорбция синтетических пищевых красителей оксидами кремния и алюминия, модифицированными полиаминами, в статическом и динамическом режимах**

Сорбцию в статическом режиме при комнатной температуре синтетических пищевых красителей модифицированными неорганическими оксидами исследовали в стеклянных градуированных пробирках вместимостью 15 мл с притертыми пробками. В пробирки помещали 10 мл раствора красителя с различной концентрацией (от 0,1 до 22,0 мг/л) и добавляли HCl, NaOH или ацетатный буферный раствор (1 М HCl, 0,5 М HCl до рН 7,0) для создания необходимой кислотности. Вносили навеску сорбента (0,1 г). Закрывали пробирки пробками и перемешивали 1-30 мин. Раствор декантировали, сорбент помещали во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения. Величину поглощения приводили в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

где R - коэффициент диффузного отражения.

Концентрацию красителей в водном растворе до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом на характеристичной полосе

поглощения. Максимумы спектров поглощения красителей приведены в таблице 2.

Степень извлечения ( $R$ , %) рассчитывали по следующей формуле:

$$R, \% = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{исх}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $C_{исх}$  – концентрация красителя в растворе до сорбции, мкмоль/л;  
 $C_{равн}$  – концентрация в растворе после сорбции, мкмоль/л.

Молярный коэффициент поглощения ( $\varepsilon$ , л/моль·см) был рассчитан по формуле 3:

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot C}, \quad (3)$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см;  $C$  – концентрация, моль/л.

Для построения градуировочных зависимостей в пробирки с притертыми пробками помещали растворы, содержащие от 0,05 до 10,0 мг/л исследуемого красителя при рН 1,0, вносили 0,05 г сорбента SC-ПГМГ или 0,1 г сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 10 мин (для SC-ПГМГ), 15 мин (для  $Al_2O_3$ -ПГМГ). Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету, и измеряли коэффициент диффузного отражения на характеристической для каждого красителя длине волны. Градуировочные графики строили в координатах  $\Delta F(R) = f(C)$ , где  $\Delta F(R)$  – разница между  $F(R)$  сорбента с красителем и  $F(R)$  холостого образца сорбента при  $\lambda_{max}$ .

Сорбцию синтетических пищевых красителей в динамическом режиме проводили пропусканием раствора красителя со скоростью потока 1 мл/мин через стеклянную миниколонку (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см), содержащую 0,1 г сорбента.

### 2.3.3 Построение изотерм сорбции

Для построения изотерм сорбции в пробирки вводили растворы красителей с концентрациями от 0,5 до 430,0 мг/л при рН 1,0 или рН 6,5,

доводили до 10 мл водой. Вносили 0,1 г сорбента, закрывали пробирки пробками и перемешивали в течение оптимального времени контакта фаз. После сорбции растворы декантировали и определяли в них остаточное содержание СПК.

Сорбционную емкость сорбента определяли по разнице концентраций красителей в растворе до и после сорбции по формуле:

$$CE = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{m} \cdot V, \quad (4)$$

где  $CE$  – сорбционная емкость, мкмоль/г;  $C_{исх}$  – концентрация определяемого красителя в исходном растворе до сорбции, мкмоль/л;  $C_{равн}$  – концентрация в растворе после сорбции, мкмоль/л;  $m$  – масса сорбента, г;  $V$  – объем раствора, л.

Экспериментальные изотермы сорбции анализировали в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра представлена уравнением:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}, \quad (5)$$

где  $C_e$  – это равновесная концентрация СПК, мкмоль/л;  $q_e$  – количество адсорбированного СПК в состоянии равновесия, мкмоль/г;  $q_{max}$  – максимальная адсорбционная емкость по СПК, мкмоль/г;  $K_L$  – константа равновесия Ленгмюра, л/мкмоль. Равновесный параметр ( $R_L$ ) модели Ленгмюра рассчитывали по формуле:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}, \quad (6)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация реагента, мкмоль/л;  $K_L$  – константа равновесия Ленгмюра, л/мкмоль. Значение  $R_L$  указывает на природу адсорбции: неблагоприятная, если  $R_L > 1$ , линейный, если  $R_L = 1$ , благоприятная, если  $0 < R_L < 1$ .

Модель Фрейндлиха описывается линейным уравнением:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F, \quad (7)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация реагента, мкмоль/л,  $q_e$  – количество реагента, адсорбированного на единице массы адсорбента, мкмоль/г;  $K_F$  – максимальная адсорбционная емкость по реагенту, мкмоль/г.

#### **2.3.4 Изучение селективности сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей модифицированными сорбентами**

Влияние сопутствующих компонентов на концентрирование и определение СПК определяли в статическом режиме. Использовали бинарные системы, в которых концентрация СПК оставалась фиксированной, а концентрации добавок (глюкоза, кофеин, лимонная кислота, бензойная кислота, цитрат, этанол) варьировались в сторону увеличения. Бинарные растворы помещали в ряд пробирок, создавали необходимое значение pH (1,0 или 6,5), вносили 0,1 г сорбента SC-ПГМГ или  $Al_2O_3$ -ПГМГ, пробирки закрывали пробками и далее поступали как описано в разделе 2.3.2.

#### **2.3.5 Изучение десорбции синтетических пищевых красителей с поверхности модифицированных сорбентов в статическом и динамическом режимах**

Для десорбции красителей в статическом режиме в пробирку, содержащую 0,1 г сорбентов с известным количеством сорбированного красителя, вводили 10 мл десорбирующего раствора, закрывали пробкой пробирку и перемешивали в течение 15 мин. Раствор отделяли декантацией и определяли в нем содержание СПК.

Для десорбции в динамическом режиме через миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента с известным количеством сорбированного красителя пропускали десорбирующий раствор со скоростью потока 1 мл/мин. В прошедшем растворе определяли содержание красителя.

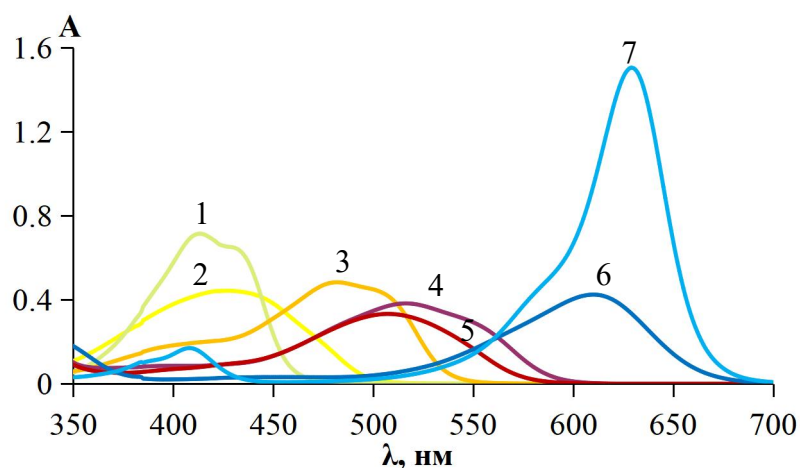
### **ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИДАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНАМИ**

Синтетические пищевые красители являются водорастворимыми и имеют в своей структуре отрицательно заряженные сульфогруппы. Ранее была показана возможность сорбционного извлечения сульфопроизводных органических производных комплексообразующих реагентов кремнеземами, модифицированными полимерными полиаминами [238-240], что позволяет надеяться на высокую эффективность сорбционного концентрирования СПК на данных сорбентах.

#### **3.1 Спектроскопические характеристики синтетических пищевых красителей в водных растворах**

Синтетические пищевые красители имеют интенсивную собственную окраску в водных растворах, что и обеспечило их широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности для придания продукции привлекательных цветовых характеристик. Наличие окраски у СПК позволяет использовать для контроля за их распределением между водной фазой и сорбентами фотометрический метод анализа.

Спектры поглощения ряда азокрасителей (ТАР, ЖСЗ, КАР, П-4R), хинофталоновых (ХЖ), триарилметановых (СБ, ЗП) и индигоидных (ИНД) красителей в водном растворе представлены на рисунке 3. Как видно из рисунка, спектры поглощения СПК представляют собой широкие бесструктурные полосы, перекрывающие весь видимый диапазон спектра, что позволяет создавать любую окраску пищевых продуктов, напитков и фармацевтических препаратов с использованием одного или смеси красителей.



$C_{\text{СПК}}=20 \text{ мкМ}$ ,  $l=1 \text{ см}$ ,  $\text{pH } 6,5$

Рисунок 3 – Спектры поглощения красителей хинолиновый желтый (1), тартразин (2), желтый «солнечный закат» FCF (3), кармуазин (4), понсо 4R (5), индигокармин (6), синий блестящий FCF (7) в водном растворе

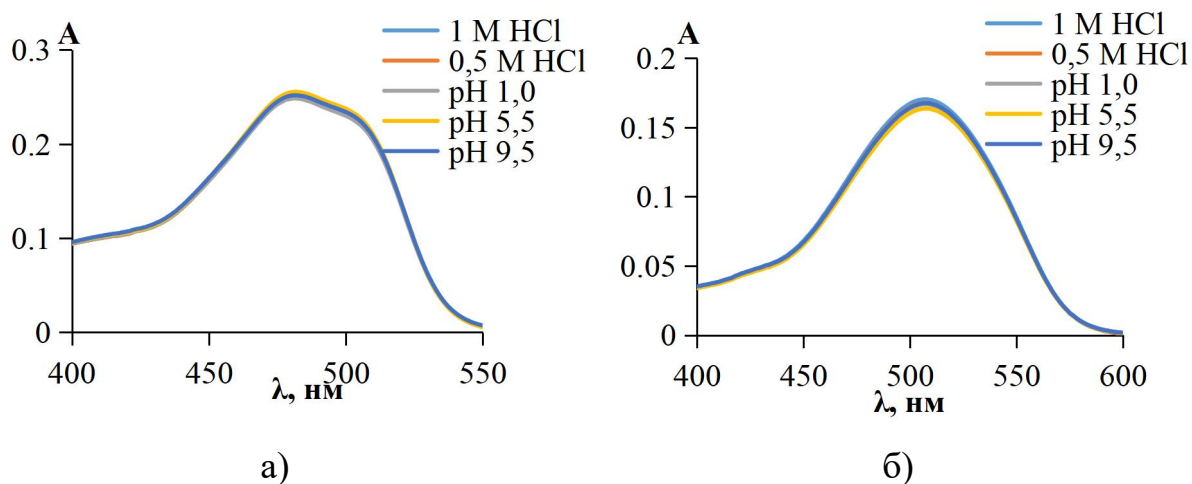
Наличие в структуре синтетических пищевых красителей групп, способных к кислотно-основному равновесию, определяют проведение исследований влияния кислотности среды на их спектроскопические характеристики, что необходимо для оценки возможности использования метода фотометрии для определения степени извлечения СПК из водных растворов с различной кислотностью.

**Азокрасители.** Спектры поглощения, положение их максимумов, величина оптической плотности растворов красителей ЖСЗ и П-4R не изменяются в широком диапазоне pH (1 М HCl - pH 9,5) (рисунок 4).

В зависимости от pH среды краситель ЖСЗ находится в растворе в виде трех форм:  $\text{H}_2\text{R}^-$ ,  $\text{HR}^{2-}$ ,  $\text{R}^{3-}$  [89, 241]. Значения  $\text{pK}_a$  красителя для группы  $\text{HSO}_3$  равно  $\text{pK}_a=0,32$ ; для функциональной группы  $-\text{OH}$   $\text{pK}_a=10,6$ , поэтому в широком диапазоне pH от 1 до 10 краситель ЖСЗ находится в растворах в виде аниона с зарядом  $2^-$ .

Краситель П-4R в зависимости от pH среды находится в растворе в виде 5 форм: при  $\text{pH} < 1,0$   $\text{H}_5\text{R}^+$ ,  $\text{H}_4\text{R}$ ,  $\text{H}_3\text{R}^-$ ;  $\text{pH } 1,0-3,0$   $\text{H}_2\text{R}^{2-}$ ;  $\text{pH } 9,0-11,0$   $\text{HR}^{3-}$  [89, 236]. Значения  $\text{pK}_a$  для группы  $\text{HSO}_3$  равно  $\text{pK}_a = 0,4-0,9$ ; для OH-группы

$pK_a=11,5$ . В широком диапазоне pH от 1,0 до 9 краситель находится в растворах в виде аниона с зарядом  $2^-$ .



$C_{\text{СПК}}=10 \text{ мкМ}, l=1 \text{ см}$

Рисунок 4 – Спектры поглощения водных растворов красителей желтый «солнечный закат» FCF (а) и понсо 4R (б) при различных концентрациях хлороводородной кислоты и pH

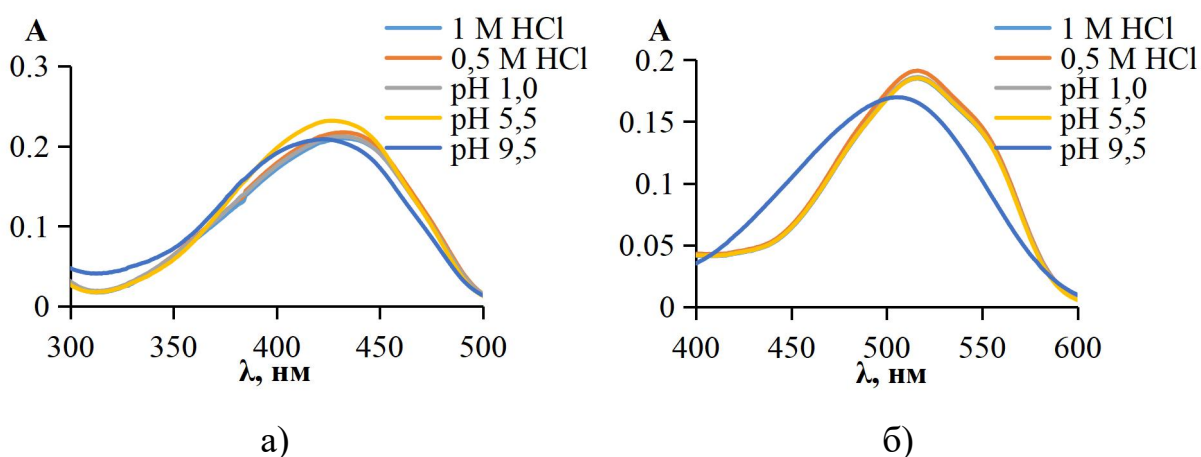
Как следует из рисунка 4, изменение кислотности растворов в широком диапазоне от 1 М HCl до pH 9,5 не оказывает влияние на форму спектров поглощения, положение максимумов и их интенсивность.

Кислотно-основные формы тартразина в водных растворах находятся в динамическом равновесии. В растворе краситель ТАР присутствует в виде четырех равновесных ионных форм: при  $pH < 2$  –  $H_2R^-$ ;  $pH 2-5$  –  $HR^{2-}$ ;  $pH 5-10$  –  $HR^{3-}$ ;  $pH > 10$  –  $HR^{4-}$  [83, 89]. Несмотря на протонирование атома азота азогрупп красителя ТАР (при  $pH < 7$ ), его хромофорные свойства остаются практически неизменными, что подтверждается существованием протонированной и непротонированной форм с одинаковым максимумом поглощения ( $\lambda_{\text{max}}=430 \text{ нм}$ ) (рисунок 5 а).

Следовательно, в широком диапазоне pH краситель ТАР существует в анионной форме. При переходе в область больших значений pH ( $>9$ ) депротонирование гидроксильной группы приводит к незначительному (10 нм) гипсохромному сдвигу максимума полосы поглощения. На сорбцию ТАР

сильно влияет кислотность среды, что отражается не только на состоянии красителя в растворе, но и на заряде на поверхности сорбента [242].

В водных растворах краситель КАР существует в 3-х равновесных ионных формах: при  $\text{pH} < 4$   $-\text{H}_2\text{R}^-$ ;  $\text{pH} 4-9$   $-\text{HR}^{2-}$ ;  $\text{pH} > 12$   $-\text{R}^{3-}$  [89, 235]. При  $\text{pH} > 5,5$  в спектре поглощения кармуазина наряду с гипсохромным сдвигом на 10 нм наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения. При  $\text{pH} < 6,5$  происходит протонирование атома азота азогруппы кармуазина. Форма спектра поглощения, его максимум ( $\lambda_{\text{max}} = 516$  нм) и интенсивность не зависят от кислотности среды в диапазоне 1М HCl –  $\text{pH} 5,5$  для его 2-х существующих в водных растворах ионных форм (рисунок 5 б).



$C_{\text{СПК}} = 10$  мкМ,  $l = 1$  см

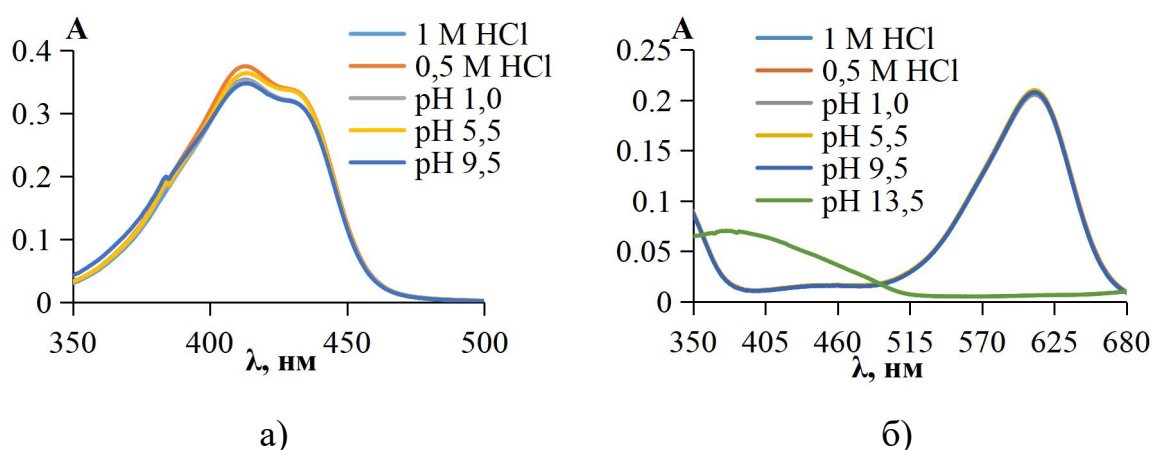
Рисунок 5 – Спектры поглощения водных растворов красителей тартразин (а) и кармуазин (б) при различных концентрациях хлороводородной кислоты и  $\text{pH}$

**Хинофталоновые красители.** Спектры поглощения, положение их максимумов, величина оптической плотности растворов ХЖ практически не меняются в диапазоне кислотности от 1 М HCl до  $\text{pH} 9,5$  и характеризуются интенсивной полосой поглощения с максимумом при 412 нм и плечом при 425-430 нм (рисунок 6 а). В водных растворах краситель хинолиновый желтый существует в 4-х равновесных формах.

**Индигоидные красители.** В молекуле красителя индигокармин имеются основные и кислотные группы, способные к кислотно-основному

равновесию, а в щелочной среде краситель способен восстанавливаться до бесцветного лейкосоединения (рисунок 7), что определило его использование в качестве кислотно-основного индикатора.

В широком диапазоне кислотности среды от 0,5 М HCl до pH 9,5 форма спектра поглощения и его максимума ( $\lambda_{\max}=609$  нм) остаются неизменными (рисунок 6 б). При pH >10 краситель ИНД в водных растворах существует в 2-х равновесных ионных формах  $H_2R^{2-}$  и  $H_4R^{2-}$  [237]. В сильнощелочных средах в результате образования лейкосоединения в спектре поглощения исчезает интенсивная полоса поглощения при 609 нм и появляется слабая полоса при 380 нм (рисунок 6 б).



$C_{\text{СПК}}=10$  мкМ,  $l=1$  см

Рисунок 6 – Спектры поглощения водных растворов красителей хинолиновый желтый (а) и индигокармин (б) при различных концентрациях хлороводородной кислоты и pH

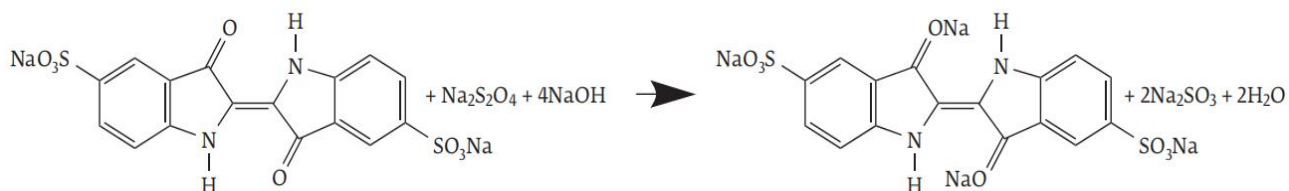


Рисунок 7 – Реакция образования лейкосоединения индигокармина в щелочной среде

**Триарилметановые красители.** Красители СБ [84] и ЗП [89] в водных растворах существуют в виде четырех ионных форм ( $H_3R^+$ ,  $H_2R^+$ ,  $HR^-$ ,  $R^{2-}$ ). Вне зависимости от кислотности среды все формы ( $H_3R^+$ ,  $H_2R^+$ ,  $HR^-$ ,  $R^{2-}$ ) красителей СБ и ЗП имеют интенсивную полосу поглощения с максимумом при 629 нм (СБ) (рисунок 8) и при 624 нм (ЗП) соответственно.

Краситель ЗП содержит три сульфо-, две амино- и одну гидроксогруппу.  $pK_a$  аминогруппы равно 2,8, гидроксогруппы – 8,6 [89]. Поэтому в кислых средах ( $\geq 1$  М HCl) краситель ЗП существует в молекулярной или частично ионизированной форме, а при  $pH > 7$  – в форме трехзарядного аниона.

При  $pH > 2$  происходит переход от биполярных ионов красителей СБ и ЗП к анионным формам. При  $pH > 7$  наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения при 629 нм (СБ) и при 624 нм (ЗП) и увеличение полосы поглощения с максимумами в области 450-430 нм.

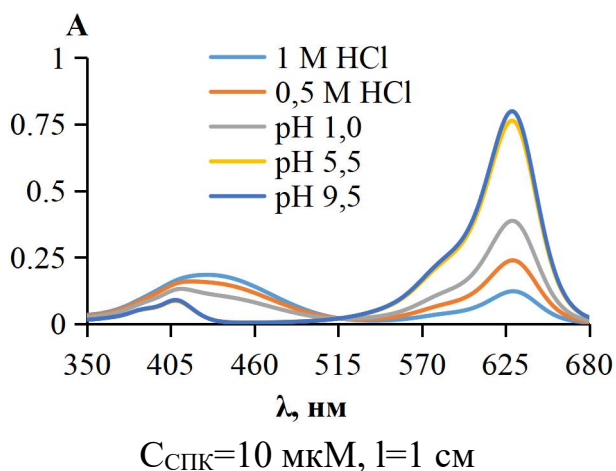


Рисунок 8 – Спектры поглощения водных растворов красителя синий блестящий FCF при различных концентрациях хлороводородной кислоты и pH

Значения максимумов спектров поглощения растворов синтетических пищевых красителей, коэффициентов их молярного поглощения в растворах с различной кислотностью приведены в таблице 4. Как видно из таблицы, коэффициенты молярного поглощения синтетических пищевых красителей

остаются неизменными (в пределах ошибки определения) в широком диапазоне кислотности их водных растворов.

Таблица 4 – Значения длин волн ( $\lambda_{\max}$ ) и коэффициентов молярного поглощения ( $\epsilon$ ) красителей при различных условиях

| СПК                      | pH        | $\lambda_{\max}$ , нм | $\epsilon \cdot 10^4$ , л/моль·см |
|--------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------------------|
| 1                        | 2         | 3                     | 4                                 |
| Желтый «солнечный закат» | 1 М HCl   | 480                   | 1,86±0,05                         |
|                          | 0,5 М HCl | 480                   | 2,25±0,04                         |
|                          | 1         | 480                   | 2,24±0,03                         |
|                          | 6,5       | 480                   | 2,31±0,03                         |
|                          | 9,5       | 480                   | 2,27±0,04                         |
| Понсо 4R                 | 1 М HCl   | 507                   | 2,06±0,01                         |
|                          | 0,5 М HCl | 507                   | 2,03±0,04                         |
|                          | 1         | 507                   | 2,02±0,02                         |
|                          | 6,5       | 507                   | 1,99±0,03                         |
|                          | 9,5       | 507                   | 2,02±0,03                         |
| Тартразин                | 1 М HCl   | 430                   | 2,27±0,03                         |
|                          | 0,5 М HCl | 430                   | 2,36±0,03                         |
|                          | 1         | 430                   | 2,31±0,03                         |
|                          | 6,5       | 430                   | 2,51±0,03                         |
|                          | 9,5       | 430                   | 2,24±0,03                         |
| Кармуазин                | 1 М HCl   | 516                   | 1,85±0,01                         |
|                          | 0,5 М HCl | 516                   | 1,92±0,02                         |
|                          | 1         | 516                   | 1,86±0,02                         |
|                          | 6,5       | 516                   | 1,86±0,04                         |
|                          | 9,5       | 505                   | 1,70±0,03                         |
| Хинолиновый желтый       | 1 М HCl   | 412                   | 3,37±0,02                         |
|                          | 0,5 М HCl | 412                   | 3,57±0,03                         |
|                          | 1         | 412                   | 3,36±0,06                         |
|                          | 6,5       | 412                   | 3,46±0,06                         |
|                          | 9,5       | 412                   | 3,31±0,02                         |

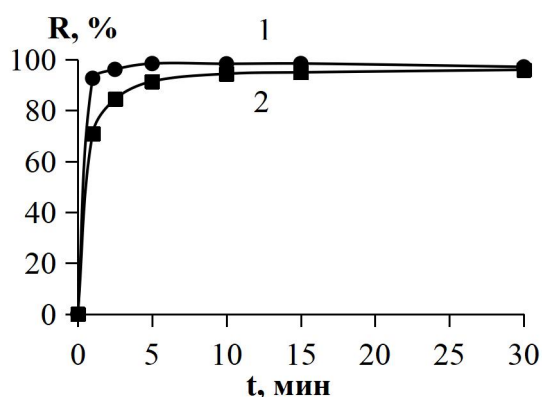
| 1                   | 2         | 3   | 4          |
|---------------------|-----------|-----|------------|
| Индигокармин        | 1 М HCl   | 610 | 1,92±0,02  |
|                     | 0,5 М HCl | 610 | 1,95±0,05  |
|                     | 1         | 610 | 1,92±0,03  |
|                     | 6,5       | 610 | 1,97±0,03  |
|                     | 9,5       | 610 | 1,94±0,03  |
|                     | 13,5      | 370 | 0,65±0,02  |
| Синий блестящий FCF | 1 М HCl   | 629 | 1,94±0,03  |
|                     |           | 428 | 2,93±0,03  |
|                     | 0,5 М HCl | 629 | 3,78±0,03  |
|                     |           | 427 | 2,50±0,03  |
|                     | 1         | 629 | 6,15±0,03  |
|                     |           | 411 | 2,09±0,02  |
|                     | 6,5       | 629 | 12,11±0,02 |
|                     |           | 408 | 1,37±0,03  |
|                     | 9,5       | 629 | 12,67±0,05 |
|                     |           | 408 | 1,42±0,03  |

### 3.2 Время установления сорбционного равновесия

Время установления сорбционного равновесия является одной из важнейших характеристик сорбционного концентрирования. Ход зависимости степени извлечения от времени контакта фаз приведен на рисунках 9 и 10 на примере сорбции красителей хинолинового желтого и синего блестящего FCF на кремнеземе и оксиде алюминия, модифицированных ПГМГ и ПДДА.

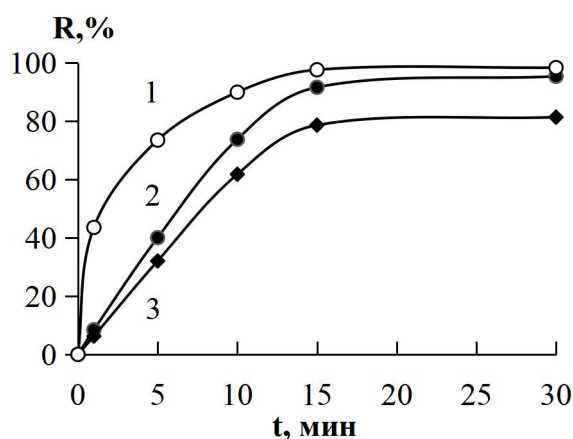
Время установления сорбционного равновесия при извлечении красителя ХЖ сорбентами SC-ПГМГ и SC-ПДДА не превышает 5 мин (рисунок 9), а красителя синего блестящего – 10 мин (рисунок 10). При переходе от оксида кремния к оксиду алюминия, модифицированных ПГМГ, время установления сорбционного равновесия возрастает до 15 мин (рисунок

10). На немодифицированном оксиде алюминия время установления сорбционного равновесия составляет 15 мин; при этом не достигается количественное извлечение красителя (рисунок 10).



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

Рисунок 9 – Зависимость степени извлечения красителя хинолиновый желтый сорбентами SC-ПГМГ (1) и SC-ПДДА (2) от времени контакта фаз



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

Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения красителя синий блестящий FCF сорбентами SC-ПГМГ (1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ (2), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) от времени контакта фаз

В таблице 5 приведены времена установления сорбционного равновесия для всех изучаемых красителей на исследованных сорбентах. Как видно из таблицы, времена установления сорбционного равновесия, за редким исключением, не превышают 10 мин, а природа полиамина,

закрепленного на поверхности кремнезема, практически не влияет на время установления сорбционного равновесия.

Таблица 5 – Время установления сорбционного равновесия на сорбентах SC-ПГМГ, SC-ПДДА и  $Al_2O_3$ -ПГМГ

| Синтетический пищевой краситель     | Сорбент         | Время контакта фаз, мин |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------------|
| Желтый «солнечный закат» FCF (E110) | SC- ПГМГ        | 10                      |
|                                     | SC- ПДДА        | 10                      |
|                                     | SF- ПГМГ        | 10                      |
|                                     | SF- ПДДА        | 10                      |
|                                     | $Al_2O_3$ -ПГМГ | 15                      |
| Понсо 4R (E124)                     | SC- ПГМГ        | 10                      |
|                                     | SC- ПДДА        | 10                      |
|                                     | $Al_2O_3$ -ПГМГ | 15                      |
| Тартразин (E102)                    | SC- ПГМГ        | 5                       |
|                                     | SC- ПДДА        | 5                       |
| Хинолиновый желтый (E104)           | SC- ПГМГ        | 5                       |
|                                     | SC- ПДДА        | 5                       |
| Кармуазин (E122)                    | SC- ПГМГ        | 5                       |
|                                     | SC- ПДДА        | 5                       |
| Индигокармин                        | SC- ПГМГ        | 5                       |
|                                     | SC- ПДДА        | 5                       |
|                                     | $Al_2O_3$ -ПГМГ | 5                       |
| Синий блестящий FCF (E133)          | SC- ПГМГ        | 10                      |
|                                     | SC- ПДДА        | 10                      |
|                                     | $Al_2O_3$ -ПГМГ | 15                      |
| Зеленый прочный FCF (E143)          | SC-ПГМГ         | 10                      |
|                                     | $Al_2O_3$ -ПГМГ | 15                      |

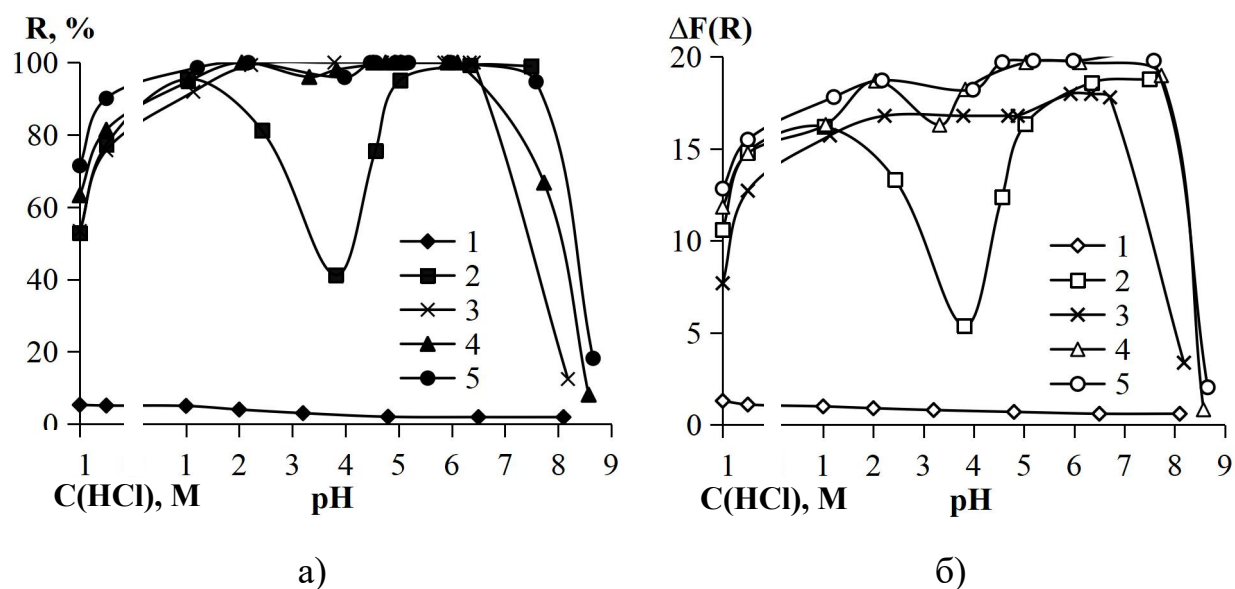
### 3.3 Закономерности концентрирования синтетических пищевых красителей в статическом режиме кремнеземами, модифицированными полиаминами

Полиамины при их закреплении на поверхности неорганических оксидов придают поверхности положительный заряд, в этом случае сорбент выступает как «чистый» анионообменник, т.е. извлечение синтетических пищевых красителей, содержащих несколько депротонированных сульфогрупп, происходит за счет электростатического взаимодействия, а в ряде случаев возможно и за счет образования дополнительных водородных связей между аминогруппами гуанидинов и гидроксогруппами молекул красителя.

***Сорбция азокрасителей.*** На примере красителя желтый «солнечный закат» исследовано влияние текстурных характеристик кремнезема (в виде дисперсных частиц и кремнеземной ткани), модифицированного ПГМГ, на степень его извлечения.

На немодифицированном SC степень извлечения красителя ЖСЗ не превышает 5% во всем исследуемом диапазоне от pH 1,0 до pH 9,0 (рисунок 11 а). Модифицирование поверхности кремнезема ПГМГ приводит к увеличению степени извлечения синтетических пищевых красителей до 95-99% в диапазоне pH 1-8 для SC-ПГМГ. Для сорбента SC-ПГМГ при pH 2,5-4,5 наблюдается снижение степени извлечения с минимумом при pH 4.

Сорбция красителя ЖСЗ приводит к окрашиванию поверхности сорбента SC-ПГМГ в желтый цвет. Спектры диффузного отражения сорбентов представляют собой широкие полосы с максимумом при 480 нм, аналогичный максимуму в спектре поглощения красителя в водном растворе (рисунок 12). Область максимальной интенсивности окраски сорбентов после сорбции красителя ЖСЗ совпадает с областью его количественного извлечения модифицированными кремнеземами (рисунок 11 б).



1 – SC; 2 – SC-ПГМГ; 3 – SG-ПГМГ; 1 – SC; 2 – SC-ПГМГ; 3 – SG-ПГМГ;  
4 – SD-ПГМГ; 5 – SS-ПГМГ 4 – SD-ПГМГ; 5 – SS-ПГМГ

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

Рисунок 11 – Зависимости степени извлечения красителя желтый «солнечный закат» FCF (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов от концентрации хлороводородной кислоты и pH

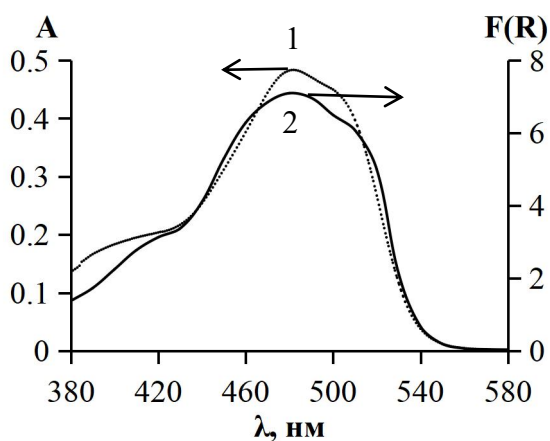
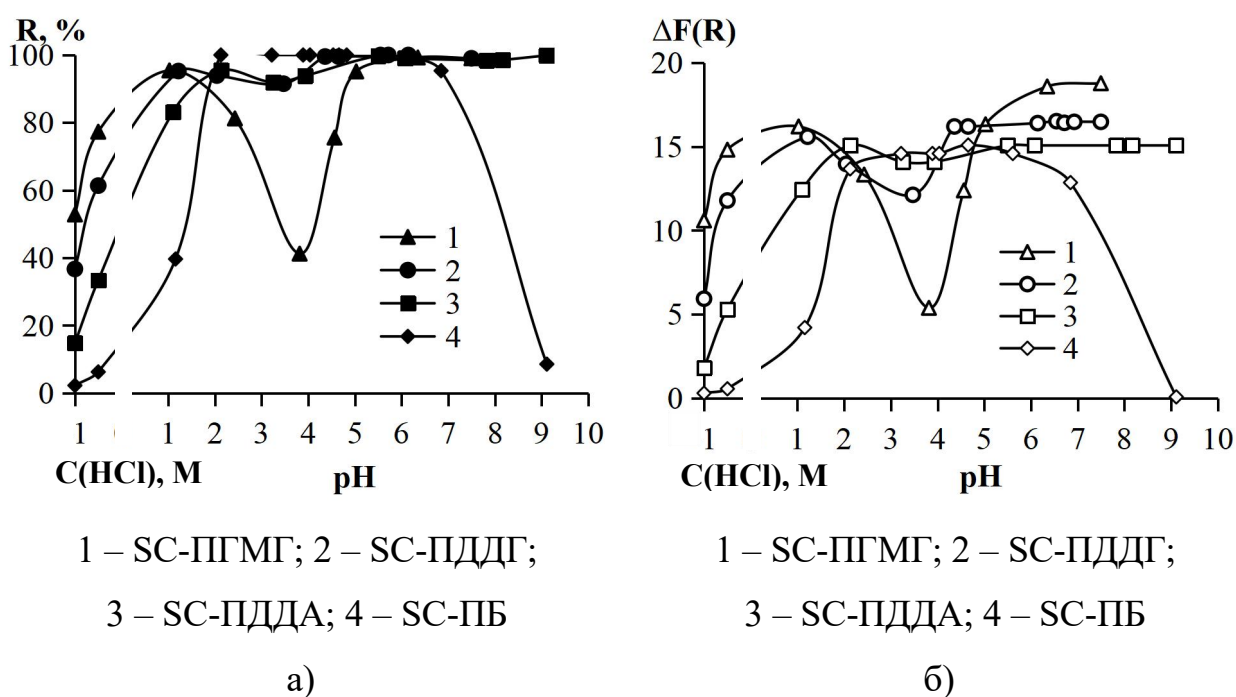


Рисунок 12 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя желтый «солнечный закат» FCF на поверхности SF-ПГМГ(2)

$\lambda_{max}=480$  нм

Исследовано влияние природы полиамина на сорбционные характеристики сорбентов на основе SC по отношению к красителю ЖСЗ (рисунок 13 а).

Как видно из рисунка 13 а, сорбенты SC-ПГМГ и SC-ПДДГ извлекают краситель ЖСЗ из более кислых растворов, чем сорбенты SC-ПДДА и SC-ПБ. Сдвиг области рН количественного извлечения красителя ЖСЗ в кислую область сорбентами с гуанидиновыми группами по сравнению с группами более высокоосновных четвертичных аммониевых оснований может быть связан с образованием дополнительных водородных связей между аминогруппой полигуанидина и гидроксогруппой красителя.

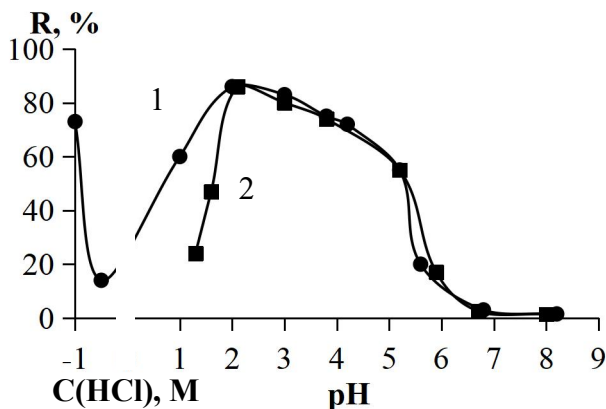


$C_{ЖСЗ}=6$  мг/л,  $m_c=0,1$  г,  $V_{p-pa}=10$  мл,  $\tau_c=10$  мин

Рисунок 13 – Зависимости степени извлечения красителя желтый «солнечный закат» FCF (а) и интенсивности окраски сорбентов (б) от концентрации хлороводородной кислоты и рН

В этом случае, на SC-ПГМГ наблюдается снижение степени извлечения красителя ЖСЗ при рН 4. Зависимости интенсивности окраски сорбентов с различными по природе закрепленными полиаминами аналогичны зависимостям их степени извлечения от кислотности среды (рисунок 13 б).

Более узкий диапазон pH 1,0 - 6,0 наблюдается при сорбции красителя ЖСЗ на сорбентах SF-ПГМГ и SF-ПДДА. Максимальную степень извлечения красителя (85 %) наблюдали на сорбенте SF-ПГМГ при pH 2,0-3,0 и сорбенте SF-ПГМГ и при pH 2,0 (рисунок 14).



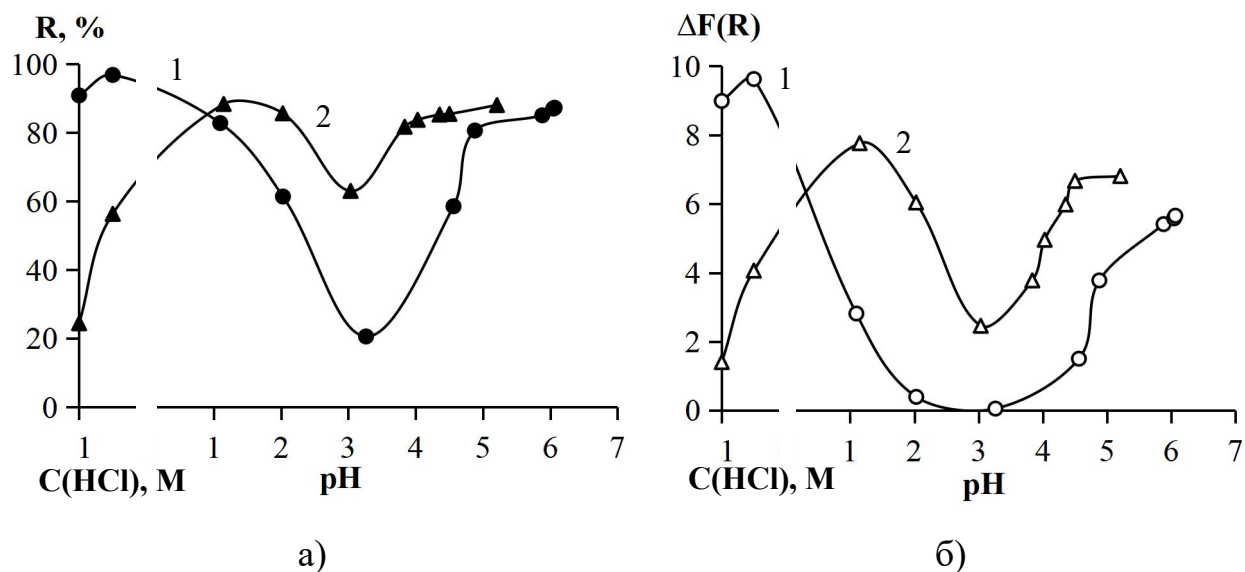
$$C_{\text{ЖСЗ}}=2 \text{ мг/л}, m_c=0,05 \text{ г}, V_{\text{р-ра}}=5 \text{ мл}, \tau_c=10 \text{ мин}$$

Рисунок 14 – Зависимость степени извлечения красителя желтый «солнечный закат» FCF сорбентами SF-ПГМГ (1) и SF-ПДДА (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

Краситель П-4R извлекается сорбентами SC-ПГМГ и SC-ПДДА из водных растворов в широком диапазоне pH 1,0-7,0 (рисунок 15 а). Сорбент SC-ПГМГ в отличие от SC-ПДДА извлекает краситель из более кислых растворов (1 М HCl – pH 1,0). Количественное извлечение красителя достигается из 0,5 М HCl. Как видно, на зависимостях степени извлечения красителя П-4R от pH наблюдается минимум при pH ~ 3,0. На сорбенте SC-ПГМГ с гуанидиновыми функциональными группами величина минимума больше, чем на сорбенте с группами четвертичных аммониевых оснований.

В процессе сорбции красителя П-4R поверхность сорбентов SC-ПГМГ и SC-ПДДА окрашивается в цвет, характерный для красителя П-4R. Спектры диффузного отражения на поверхности сорбентов практически идентичны спектрам поглощения красителя в водном растворе (рисунок 15).

Максимальная интенсивность окраски сорбентов при извлечении красителя наблюдается при тех же значениях кислотности растворов, что и максимальная степень его извлечения (рисунок 14 б).



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

Рисунок 14 – Зависимости степени извлечения красителя понсо 4R (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов SC-ПГМГ (1) и SC-ПДДА (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

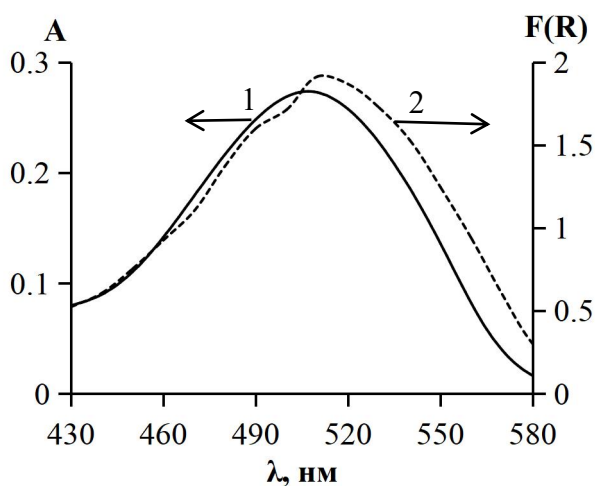
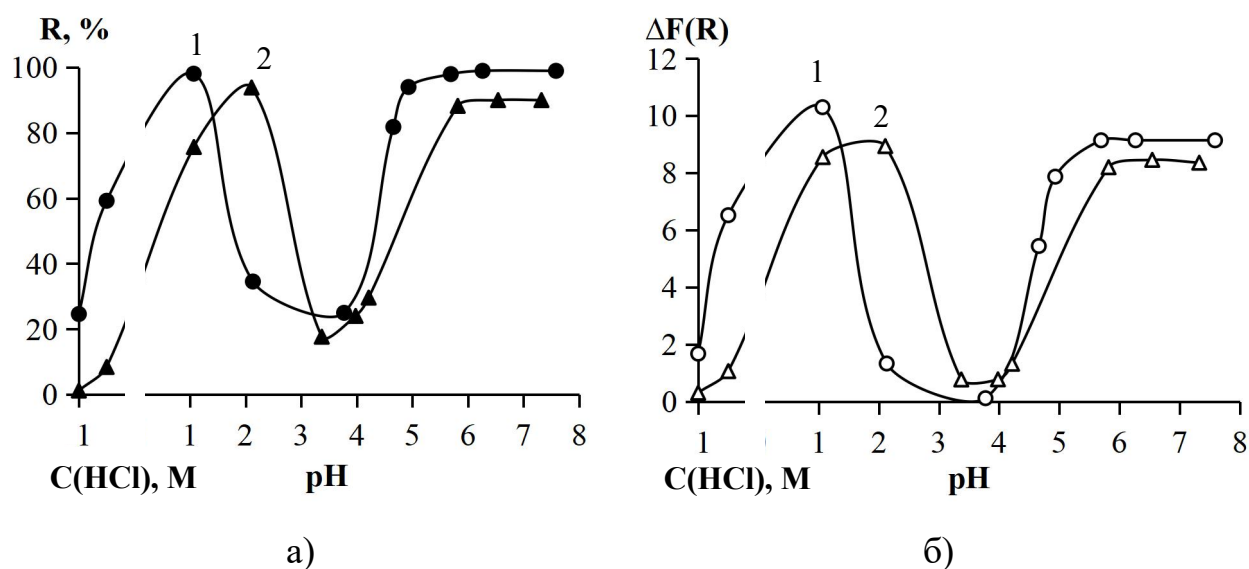


Рисунок 15 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения (2) красителя понсо 4R на поверхности SC-ПГМГ

$$\lambda_{\max}=510 \text{ nm}$$

Тартразин количественно (95-99 %) извлекается сорбентом SC-ПГМГ при pH 1,0 и pH 4,9-7,6, а сорбентом SC-ПДДА – при pH 2,1 и pH 5,8-7,3 (рисунок 16 а).

На зависимостях степени извлечения красителя от pH наблюдается минимум при pH 2,1-3,8 для SC-ПГМГ и pH 3,4-4,2 для SC-ПДДА, что может быть связано как со сменой механизма закрепления полиаминов на поверхности кремнезема и снижением эффективного положительного заряда поверхности, так и с образованием нейтральной молекулы тартразина в водном растворе [243-244].



$$C_{TAP}=4 \text{ мг/л}, m_c=0,1 \text{ г}, V_{p-pa}=10 \text{ мл}, \tau_c=5 \text{ мин}$$

Рисунок 16 – Зависимости степени извлечения красителя тартразин (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов SC-ПГМГ (1) и SC-ПДДА (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

В процессе сорбции красителя ТАР поверхность сорбентов SC-ПГМГ и SC-ПДДА окрашивается в цвет, характерный для красителя. Форма спектра поглощения красителя в водном растворе и на поверхности сорбента идентичны. Наблюдаемый незначительный батохромный сдвиг в спектрах диффузного отражения связан с закреплением СПК на поверхности сорбента (рисунок 17).

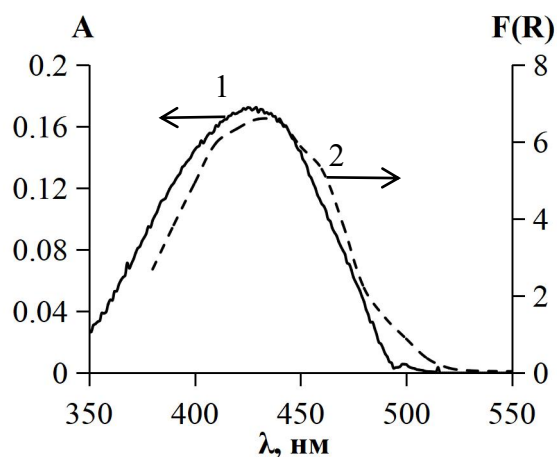


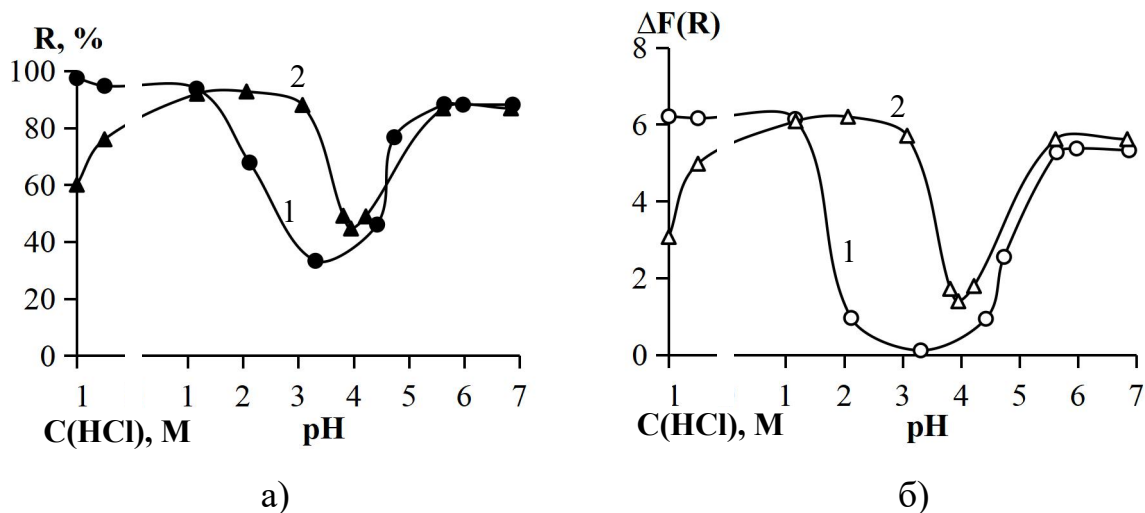
Рисунок 17 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения (2) красителя тартразин на поверхности SC-ПГМГ

$$\lambda_{\max}=430 \text{ нм}$$

Условия образования максимально интенсивной окраски сорбентов идентична условиям при сорбции красителя тартразина из растворов с рН, из которых достигается его максимальная степень извлечения (рисунок 16 б).

Аналогичные зависимости наблюдаются и при извлечении кармуазина. Сорбенты SC-ПГМГ и SC-ПДДА извлекают краситель кармуазин из водных растворов в широком диапазоне рН 1,0-8,0. Сорбент SC-ПГМГ количественно (95-99 %) извлекает краситель КАР сорбентом наблюдается в диапазоне 0,1 М HCl – рН 1,0 и рН 5,0-7,0 (рисунок 18 а). При использовании сорбента, модифицированного ПДДА, оптимальное извлечение красителя происходит в более щелочной среде и диапазон рН максимального извлечения составляет рН 1,0-3,0 и рН 6,0-7,0.

На обеих зависимостях степени извлечения кармуазина от рН имеется минимум: широкий при рН 2,0 для сорбента SC-ПГМГ и узкий при рН 4,0 для сорбента SC-ПДДА.



$$C_{\text{КАР}}=4 \text{ мг/л}, m_c=0,1 \text{ г}, V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}, \tau_c=5 \text{ мин}$$

Рисунок 18 – Зависимости степени извлечения красителя кармуазин (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов SC-ПГМГ (1) и SC-ПДДА (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

В процессе сорбции красителя КАР поверхность сорбентов окрашивается в цвет, характерный для красителя. Спектры диффузного отражения сорбентов идентичны спектру поглощения красителя в водном растворе (рисунок 19).

Максимальная интенсивность окраски сорбентов при извлечении красителя кармуазина наблюдается при тех же значениях кислотности растворов, что и максимальная степень его извлечения (рисунок 18 б).

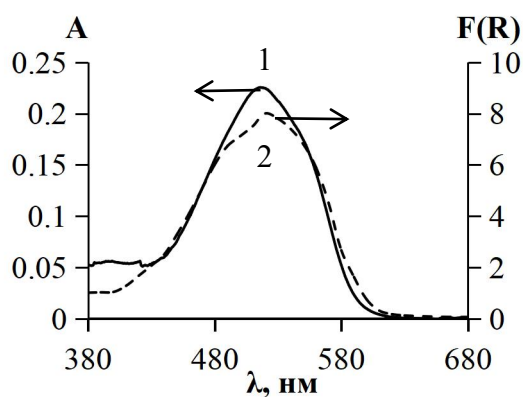
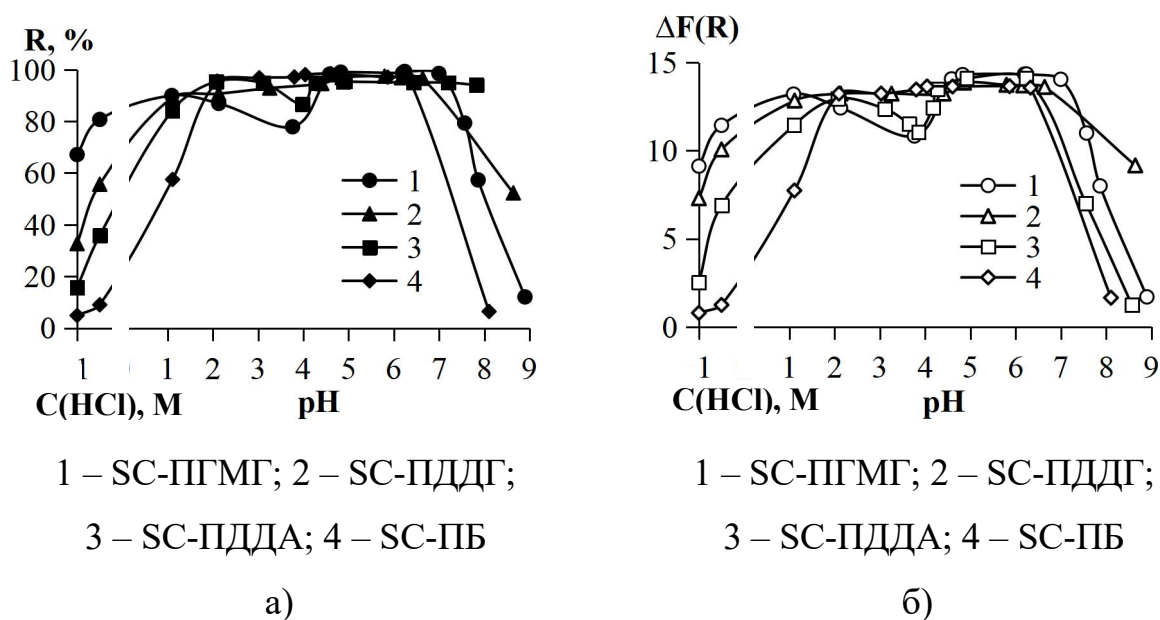


Рисунок 19 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения (2) красителя кармуазин на поверхности SC-ПГМГ

$$\lambda_{\text{max}}=516 \text{ нм}$$

**Хинофталоновые красители.** Максимальная степень извлечения красителя ХЖ (95-99%) кремнеземом, модифицированным полиаминами, достигается в диапазоне рН от 1,0 до 7,0 для сорбентов SC-ПГМГ и SC-ПДДГ, а для сорбентов SC-ПДДА и SC-ПБ в диапазоне рН от 2,0 до 7,0 (рисунок 20 а). Полиамины ПГМГ и ПДДГ содержат гуанидиновые группы, которые в отличие от групп четвертичных аммониевых оснований полиаминов ПДДА, ПБ способны не только к электростатическому взаимодействию, но и к образованию водородных связей между аминогруппами полиаминов и гидроксогруппами молекул красителей, что объясняет способность сорбентов SC-ПГМГ и SC-ПДДГ извлекать краситель ХЖ из более кислых растворов ( $\text{pH} < 2,0$ ), чем сорбенты SC-ПДДА и SC-ПБ.

Для сорбентов SC-ПГМГ и SC-ПДДГ, которые содержат в своей структуре гуанидиновые группы, при рН 4 наблюдается минимум степени извлечения красителя ХЖ. Величина минимума значительно меньше, чем величина минимума на зависимостях степени извлечения от рН азокрасителей ЖСЗ, П-4Р, ТАК и КАР.



$C_{\text{ХЖ}}=6 \text{ мг/л}$ ,  $m_c=0,1 \text{ г}$ ,  $V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}$ ,  $\tau_c=5 \text{ мин}$

Рисунок 20 – Зависимости степени извлечения красителя хинолиновый желтый (а) и интенсивности окраски сорбентов (б) от концентрации хлороводородной кислоты и рН

В процессе сорбции красителя ХЖ поверхность сорбентов окрашивается в цвет, характерный для красителя, а спектры диффузного отражения сорбентов идентичны спектрам поглощения красителя в водном растворе (рисунок 21).

Диапазоны pH образования максимальной окраски на поверхности сорбентов SC-ПГМГ и SC-ПДДА совпадают с диапазонами pH количественного извлечения красителя (рисунок 20 б).

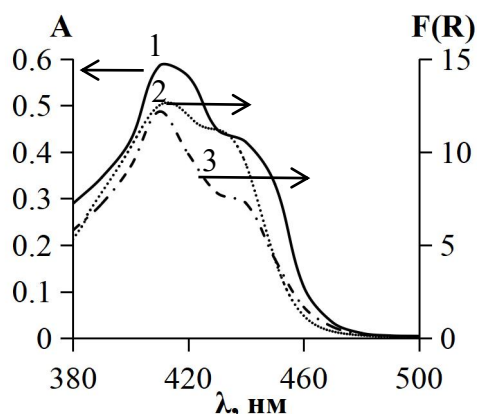


Рисунок 21 – Спектры поглощения красителя хинолиновый желтый в растворе (1), диффузного отражения на поверхности SC-ПГМГ (2) и SC-ПДДА (3)

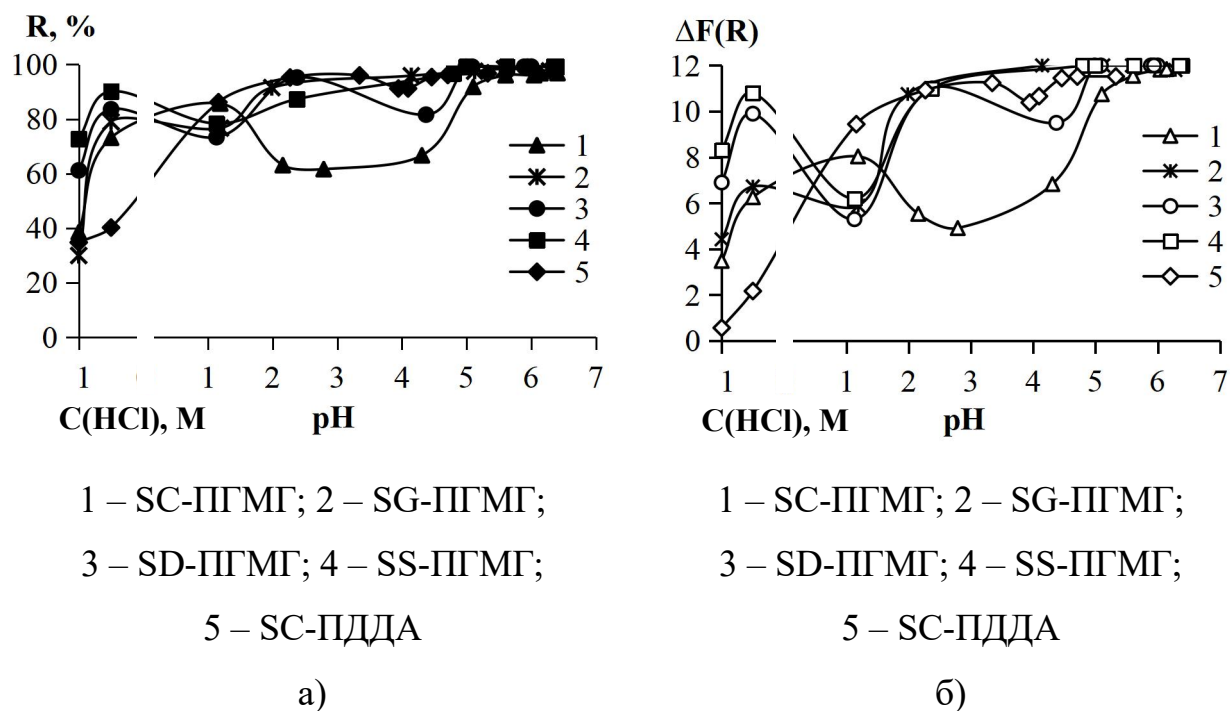
$$\lambda_{\max}=410 \text{ нм}$$

**Индигоидные красители.** Количественное извлечение ( $\geq 95\%$ ) красителя индигокармин различными дисперсными 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 (рисунок 22 а).

Зависимости интенсивности окраски сорбентов с сорбированным индигокармином от pH практически идентичны зависимостям его степени извлечения от pH (рисунок 22 б).

Как видно из рисунка 22 а, на зависимости степени извлечения ИНД наблюдается широкий минимум его извлечения при pH 2,0-4,3 только на сорбенте SC-ПГМГ (рисунок 22 а, кривая 1). На сорбенте SC-ПГМГ

величина минимума при рН 4 значительно меньше. Обратная зависимость наблюдается при рН 1. На кривой зависимости степени извлечения красителя ИНД при данном рН наблюдается максимум его сорбции, а на других сорбентах – минимум. Причем такая зависимость проявляется в окраске сорбентов после сорбции красителя. А сама зависимость интенсивности окраски сорбентов от рН практически полностью повторяет зависимость степени извлечения от рН других красителей.



$C_{\text{ИНД}}=6 \text{ мг/л}$ ,  $m_c=0,1 \text{ г}$ ,  $V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}$ ,  $\tau_c=5 \text{ мин}$

Рисунок 22 – Зависимости степени извлечения красителя индигокармин (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов от концентрации хлороводородной кислоты и рН

Как и описывалось выше (рисунки 13 и 20) кремнезем, модифицированный ПГМГ, извлекает краситель ИНД из более кислых растворов, чем модифицированный ПДДА (рисунок 22 а, кривые 1 и 5). Индигокармин в кислой области полностью протонирован и не способен извлекаться за счет электростатического механизма, однако аминогруппы в составе SC-ПГМГ, способны взаимодействовать с красителем за счет образование водородных связей, что невозможно реализовать для SC-ПДДА.

Спектр диффузного отражения красителя ИНД на поверхности сорбента незначительно (на 5 нм) сдвинут относительно спектра его поглощения в водном растворе в сторону бóльших длин волн (батохромный сдвиг) (рисунок 23).

Условия образования максимально интенсивной окраски поверхности сорбентов соответствует условиям количественного извлечения красителя индигокармин исследованными сорбентами (рисунок 22 б).

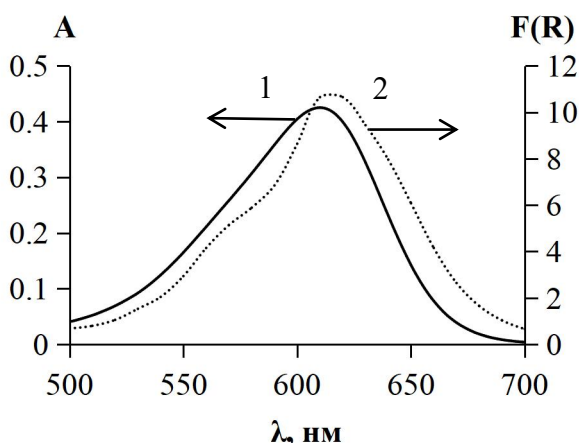


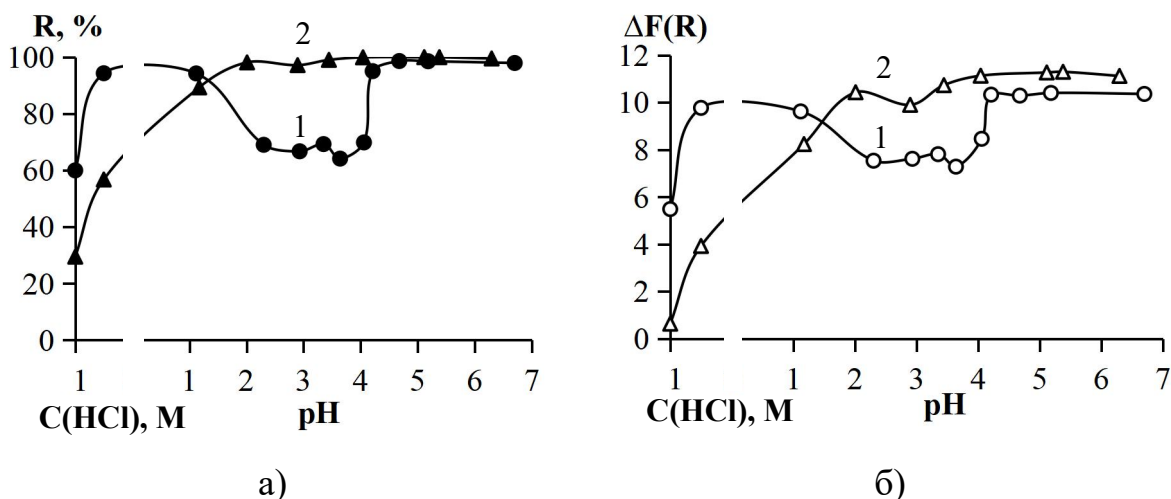
Рисунок 23 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя индигокармин на поверхности SC-ПГМГ (2)

$$\lambda_{\max}=610 \text{ нм}$$

**Триарилметановые красители.** Количественное извлечение (93-98 %) красителя синий блестящий FCF из водных растворов сорбентом SC-ПГМГ наблюдается в диапазонах кислотности 0,5 М HCl – pH 1,0 и pH 4,0-6,7, а сорбентом SC-ПДДА в диапазоне pH 2,0-6,5 соответственно (рисунок 24 а).

На зависимости степени извлечения красителя СБ сорбентом SC-ПГМГ и зависимости окраски сорбентов от pH наблюдаются минимумы при pH 2,0-4,0.

Аналогичные зависимости наблюдаются при извлечении других красителей (ТАР, КАР, ЖСЗ, ХЖ, ИНД) данным сорбентом. При pH >5,0 извлечение красителя происходит преимущественно за счет электростатических взаимодействий, а в области pH <5,0 за счет и электростатических взаимодействий и образования водородных связей.



$$C_{CB}=4 \text{ мг/л}, m_c=0,1 \text{ г}, V_{p-pa}=10 \text{ мл}, \tau_c=10 \text{ мин}$$

Рисунок 24 – Зависимости степени извлечения синего блестящего FCF (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов SC-ПГМГ (1) и SC-ПДДА (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

Следует отметить идентичность спектров диффузного отражения и спектров поглощения красителя в растворе (рисунок 25).

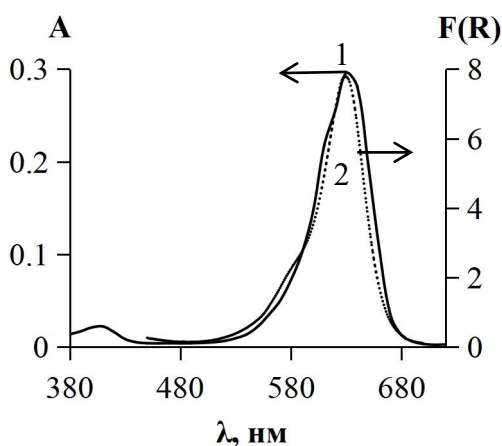


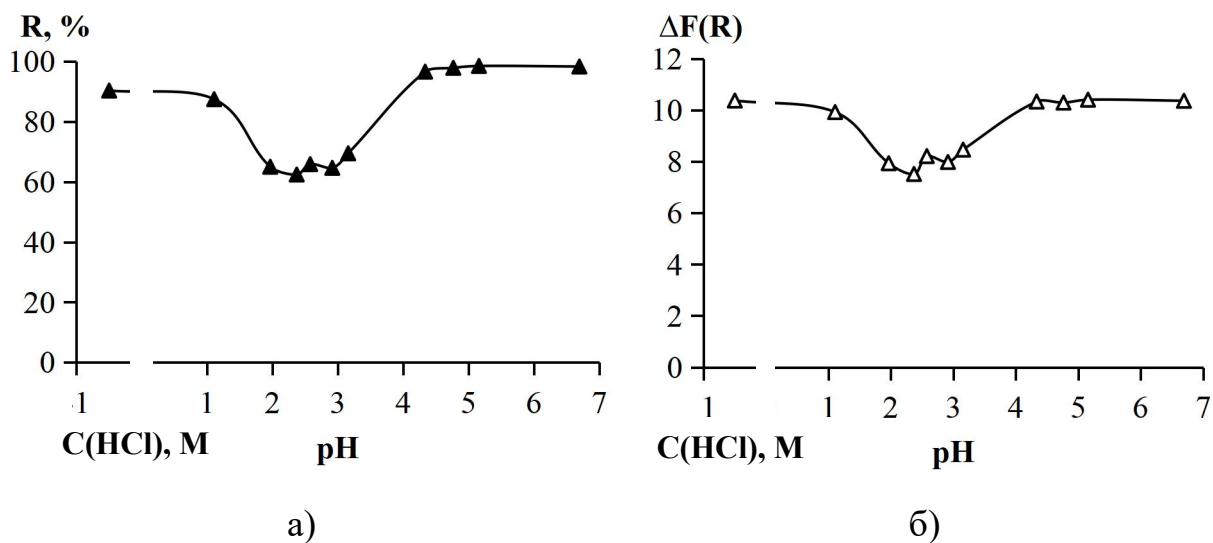
Рисунок 25 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения синего блестящего FCF на поверхности SC-ПГМГ (2)

$$\lambda_{\max}=630 \text{ нм}$$

Диапазон pH образования максимальной окраски на поверхности сорбентов совпадают с диапазоном pH их количественного извлечения (рисунок 24 б).

Аналогичные зависимости наблюдаются и при извлечении зеленого прочного сорбентом SC-ПГМГ.

Зависимости степени извлечения красителя ЗП и образования максимально интенсивной окраски поверхности сорбента SC-ПГМГ от pH сорбентами представлена на рисунке 26 а. Максимальное извлечение (>91 %) красителя зеленый прочный FCF из водных растворов сорбентом SC-ПГМГ наблюдается в диапазоне кислотности 0,5 М HCl – pH 1,0 и pH 4,0-7,0.



$$C_{\text{СБ}}=4 \text{ мг/л}, m_{\text{с}}=0,1 \text{ г}, V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}, \tau_{\text{с}}=10 \text{ мин}$$

Рисунок 26 – Зависимости степени извлечения красителя зеленый прочный FCF (а) и интенсивности окраски (б) сорбента SC-ПГМГ от концентрации хлороводородной кислоты и pH

Диапазон pH образования максимальной окраски на поверхности сорбентов совпадают с диапазоном pH их количественного извлечения (рисунок 26 б).

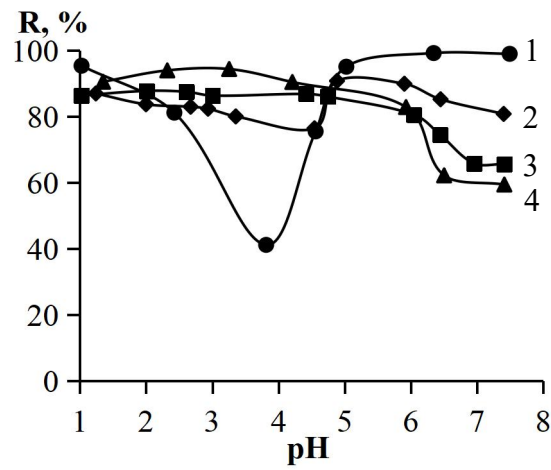
### **3.4 Влияние концентрации хлорида натрия на извлечение синтетических пищевых красителей кремнеземом, модифицированным полиаминами**

Для установления причин, приводящих к образованию минимума при рН 2-4 на зависимости степени извлечения синтетических пищевых красителей различных классов от кислотности среды, исследована его сорбция из растворов с различной концентрацией хлорида натрия сорбентами SC-ПГМГ и SC-ПДДА с закрепленным на поверхности кремнезема ПГМГ, способного к электростатическому взаимодействию и образованию водородной связи, и ПДДА, способного только к электростатическому взаимодействию.

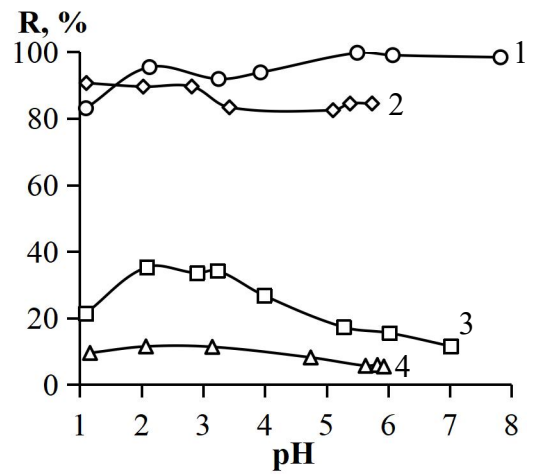
При сорбции азокрасителей ЖСЗ, ТАР и КАР сорбентом SC-ПГМГ из 0,1 М, 0,25 М и 0,5 М NaCl при увеличении концентрации хлорида натрия степень извлечения красителей в области минимума при рН 2-4 возрастает, а сам минимум исчезает (рисунок 27). В области рН >5,0 наблюдается пропорциональное снижение степени извлечения красителей сорбентом SC-ПГМГ при увеличении концентрации хлорида натрия (рисунок 27 а, в, д).

На сорбенте SC-ПДДА при сорбции красителей ТАР и КАР минимум на зависимости степени извлечения от рН пропадает уже при концентрации хлорида натрия 0,1 М. Дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия до 0,25 М и 0,5 М приводит к значительному снижению степени извлечения красителей ЖСЗ, ТАР и КАР во всем диапазоне рН от 1 до 9. Степень извлечения ЖСЗ, например при рН 2, снижается пропорционально с 90% до 40% и далее до 10% при увеличении концентрации хлорида натрия с 0,1 М до 0,25 М и далее до 0,5 М (рисунок 27 б). Увеличение концентрации хлорида натрия с 0,1 М до 0,5 М приводит к снижению степени извлечения красителя ТАР сорбентом SC-ПДДА с 98 % до 40 % (рисунок 27 г), а красителя КАР с 95 % до 41 % (рисунок 27 е).

ЖЗС

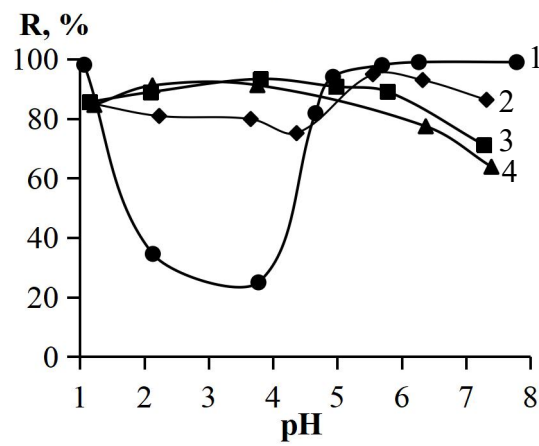


а)

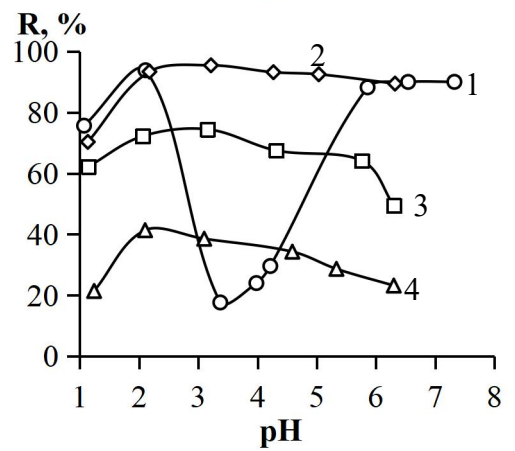


б)

ТАР

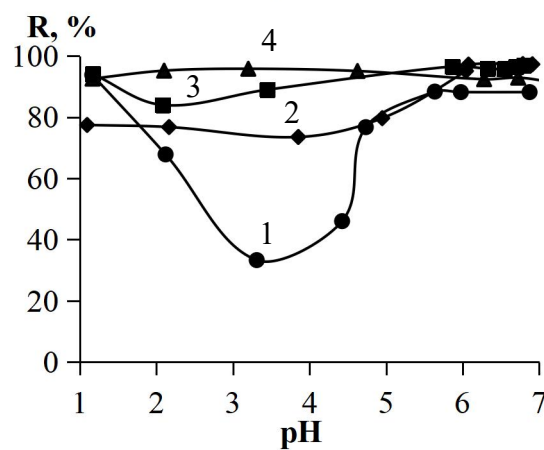


в)

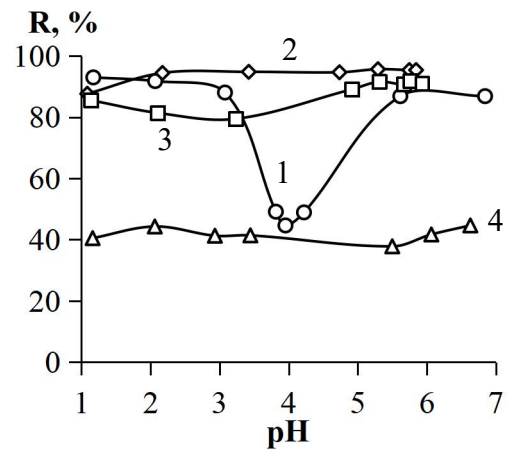


г)

КАР



д)



е)

 $C_{\text{NaCl}}$ , М: 0 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,5 (4),  $C_{\text{ЖЗС}}=6$  мг/л,  $C_{\text{ТАР}}=4$  мг/л,

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

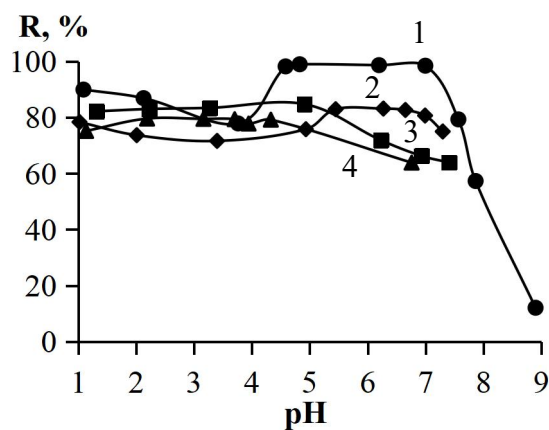
Рисунок 27 – Зависимости степени извлечения красителей сорбентами  
SC-ПГМГ (а, в, д) и SC-ПДДА (б, г, е) от pH

С увеличением концентрации NaCl в растворе от 0,1 М до 0,25 М и далее 0,5 М происходит увеличение степени извлечения сорбентом SC-ПГМГ красителя хинолинового ряда ХЖ, индигоидного ряда (ИНД) и триарилметанового ряда СБ в области минимума на зависимостях степени извлечения от pH в диапазоне pH 2-4, аналогично закономерностям при сорбции азокрасителей из растворов с различной концентрацией хлорида натрия (рисунок 28). Например, при увеличении концентрации хлорида натрия степень извлечения красителя ИНД сорбентом SC-ПГМГ в интервале pH 2-4 возрастает с 60% при 0,1 М NaCl до 92% при 0,5 М NaCl (кривые 2-4). При  $\text{pH} > 5,0$  наблюдается пропорциональное снижение степени извлечения красителей ХЖ, ИНД и СБ сорбентом SC-ПГМГ при увеличении концентрации хлорида натрия (рисунок 28 а, в, д).

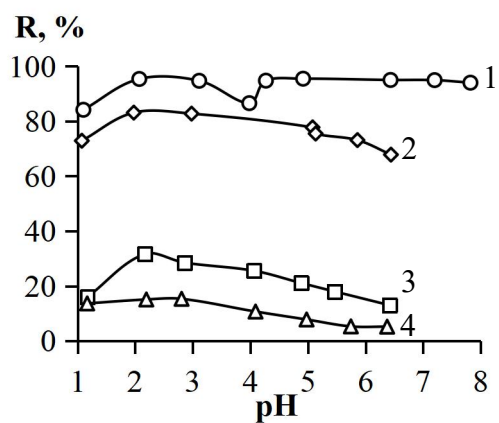
В случае сорбента SC-ПДДА увеличение концентрации хлорида натрия приводит к снижению степени извлечения красителей ХЖ, ИНД и СБ во всем диапазоне pH. Например, увеличение концентрации хлорида натрия до 0,5 М приводит к снижению степени извлечения сорбентом SC-ПДДА красителя ХЖ с 98 до 15% (рисунок 28 б), красителя ИНД с 85% до 10 % и красителя СБ с 99 до 38% (рисунок 28 г, е).

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 (ПДДА), 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, наблюдали закономерное снижение степени извлечения анионных форм красителей.

ХЖ

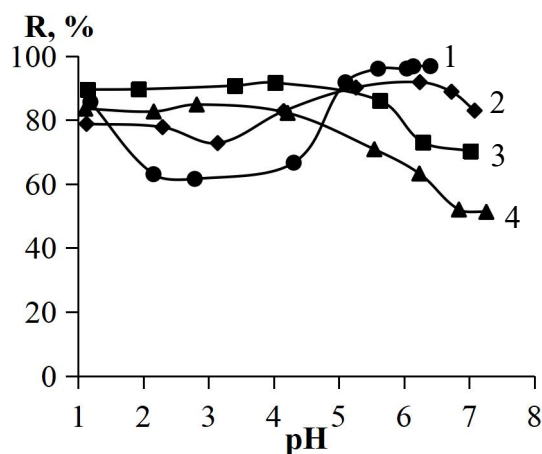


а)

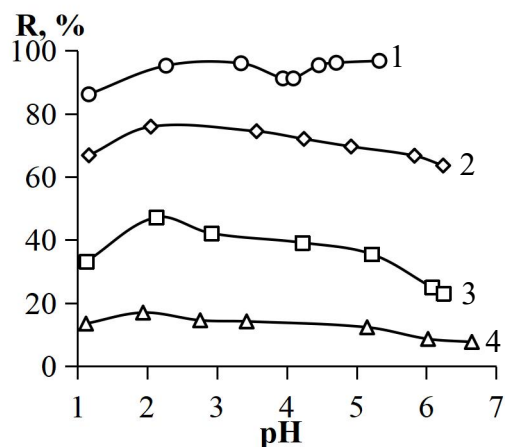


б)

ИНД

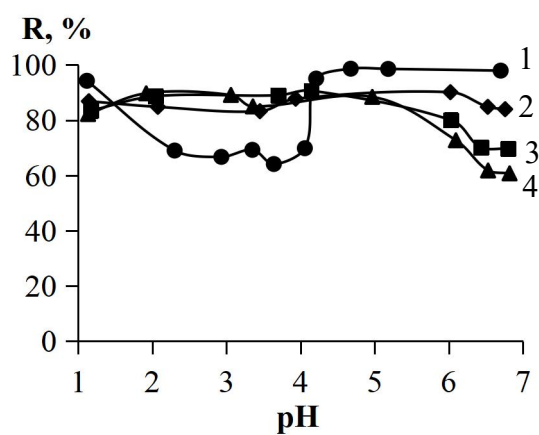


в)

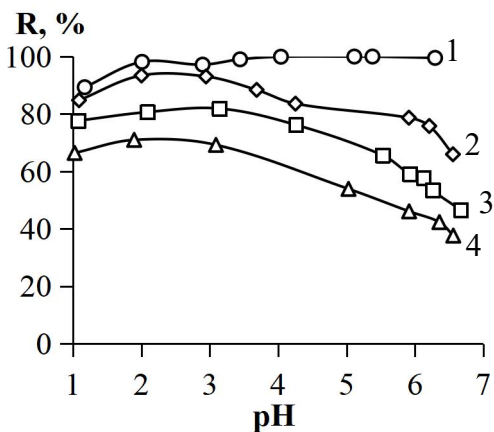


г)

СБ



д)



е)

$C_{NaCl}$ , M: 0 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,5 (4),  $C_{ХЖ}$ =6 мг/л,

$C_{ИНД}$ =6 мг/л,  $C_{СБ}$ =4 мг/л,  $m_c$ =0,1 г,  $V_{p-ра}$ =10 мл,  $\tau_c$ =10 мин

Рисунок 28 – Зависимости степени извлечения красителей сорбентами

SC-ПГМГ (а, в, д) и SC-ПДДА (б, г, е) от pH

В случае сорбента SC-ПГМГ на поверхности кремнезема закреплен ПГМГ, способный не только к электростатическому взаимодействию с протонированными аминогруппами гуанидинового фрагмента, но к образованию водородных связей между аминогруппами полиамина и гидроксогруппами молекул красителей, что обуславливает более высокую степень извлечения красителей в кислой области. При увеличении  $\text{pH} > 5,0$  наблюдается пропорциональное снижение степени извлечения красителей сорбентом SC-ПГМГ при увеличении концентрации хлорида натрия. При данных значениях  $\text{pH}$  гидроксильные группы реагента депротонированы и взаимодействие между закрепленным полигексаметиленгуанидином и красителем происходит преимущественно по анионообменному механизму, при котором повышение концентрации конкурирующих хлорид-ионов приводит к снижению степени извлечения красителя.

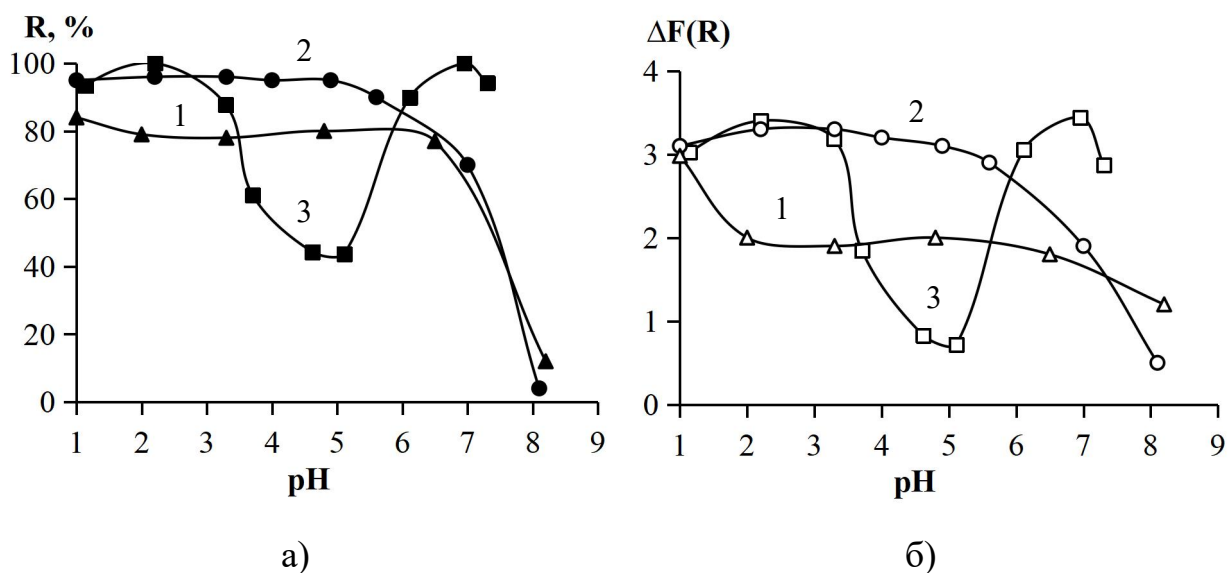
Другим возможным объяснением наблюдаемого эффекта влияния концентрации хлорида натрия может быть связано с закреплением полиаминов на поверхности кремнезема как за счет электростатического взаимодействия, так и за счет образования многоцентровых водородных связей между аминогруппами полиамина и поверхностными гидроксильными группами. Значение точки нулевого заряда оксида кремния варьируется от  $\text{pH} 1,9$  до  $\text{pH} 3,3$  в зависимости от способа определения. Как раз в этой области наблюдается минимум степени извлечения красителей. Вероятно, в этом диапазоне  $\text{pH}$  происходит изменение заряда поверхности, которое приводит к изменению механизма закрепления полиаминов на поверхности кремнезема [91, 244-245], что в свою очередь приводит к изменению их сорбционной способности по отношению к формам красителей, существующим в данном диапазоне  $\text{pH}$ , например цвиттер-ионным или нейтральным [91].

### 3.5 Сорбционное концентрирование синтетических пищевых красителей на оксиде алюминия, модифицированном полиаминами, в статическом режиме

В отличие от оксида кремния, поверхность оксида алюминия характеризуется наличием двух типов активных центров: Бренстедовских основных центров, которые являются отрицательно заряженными, и Льюисовских кислотных центров, способные к взаимодействию с отрицательно заряженными сульфогруппами реагентов.

**Азокрасители.** Как видно из рисунка 29 а, извлечение красителя ЖСЗ активированным и неактивированным  $\gamma$ -оксидом алюминия наблюдается в широком диапазоне pH. Немодифицированный и неактивированный  $Al_2O_3$  извлекает краситель желтый «солнечный закат» из растворов в диапазоне pH 1,0-5,5 со степенью извлечения  $>85\%$ . Присутствие на поверхности оксида алюминия льюисовских кислотных центров обеспечивает сорбцию анионных форм красителя. Активация поверхности  $Al_2O_3$  щелочными растворами способствует увеличению количества кислотных центров и, соответственно, увеличению степени извлечения красителя. В отличие от зависимости на немодифицированном оксиде алюминия, модифицирование поверхности оксида алюминия ПГМГ приводит к значительному изменению зависимости степени извлечения красителя ЖСЗ от pH. На зависимости степени извлечения красителя ЖСЗ наблюдается широкий минимум в диапазоне pH 3-6. При этом форма минимума и его положение аналогичны минимуму, наблюдаемому при извлечении красителя на кремнеземе, модифицированном ПГМГ.

В процессе сорбции красителя ЖСЗ поверхность  $Al_2O_{3(неакт)}$ ,  $Al_2O_{3(акт)}$  и  $Al_2O_3$ -ПГМГ окрашивается в желтый цвет, характерный для красителя в водном растворе. Спектры диффузного отражения и его максимумы сдвинуты в область коротких волн относительно спектра поглощения его водного раствора на 10 нм (рисунок 30).



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

Рисунок 29 – Зависимости степени извлечения красителя желтый «солнечный закат» FCF (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов  $Al_2O_3$ (неакт) (1),  $Al_2O_3$ (акт) (2) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ (3) от pH

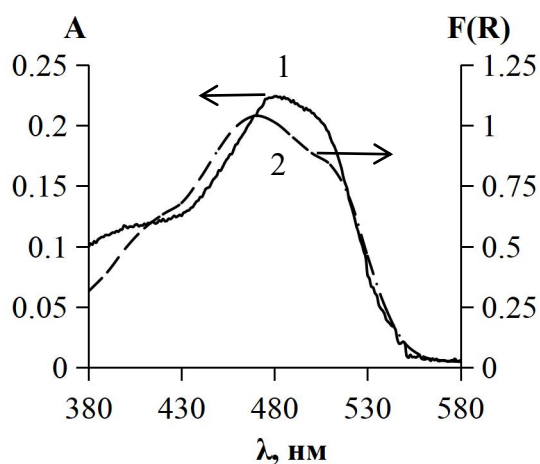
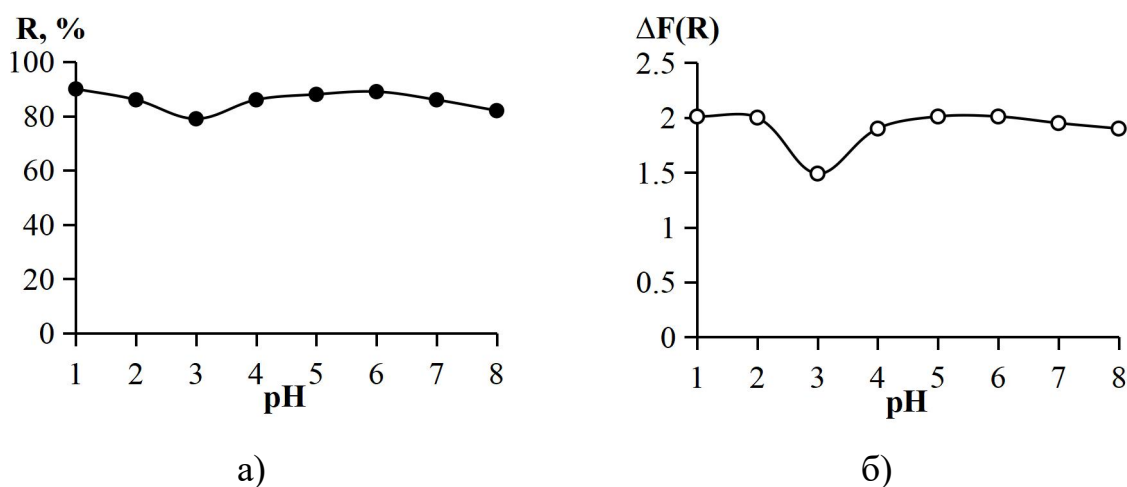


Рисунок 30 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя желтый «солнечный закат» на поверхности  $Al_2O_3$ -ПГМГ (2)

$\lambda_{max}=480$  нм

Зависимость интенсивности окраски  $Al_2O_3$ (неакт),  $Al_2O_3$ (акт) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ после сорбции красителя ЖСЗ аналогична зависимости его степени извлечения от pH (рисунок 29 б). На сорбенте  $Al_2O_3$ -ПГМГ наблюдается минимальное окрашивание сорбента в диапазоне pH 3,7-5,1.

Краситель понсо-4R извлекается сорбентом  $Al_2O_3$ -ПГМГ в широком диапазоне pH. Количественное извлечение достигается при pH 1,0-2,0 и pH 4,0-6,0 (рисунок 31 а).



$$C_{П-4R}=4 \text{ мг/л, } m_c=0,1 \text{ г, } V_{p-pa}=10 \text{ мл, } \tau_c=15 \text{ мин}$$

Рисунок 31 – Зависимости степени извлечения красителя понсо-4R (а) и интенсивности окраски (б) сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ от pH

В процессе сорбции красителя П-4R поверхность  $Al_2O_3$ -ПГМГ окрашивается в красный цвет, характерный окраске красителя в растворе (рисунок 32).

На зависимости интенсивности окраски сорбентов при pH 2,0-4,0 наблюдается минимум степени извлечения красителя сорбентом и снижение интенсивности окраски поверхности сорбента (рисунок 31 б).

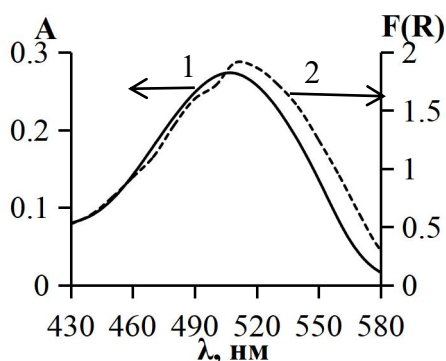
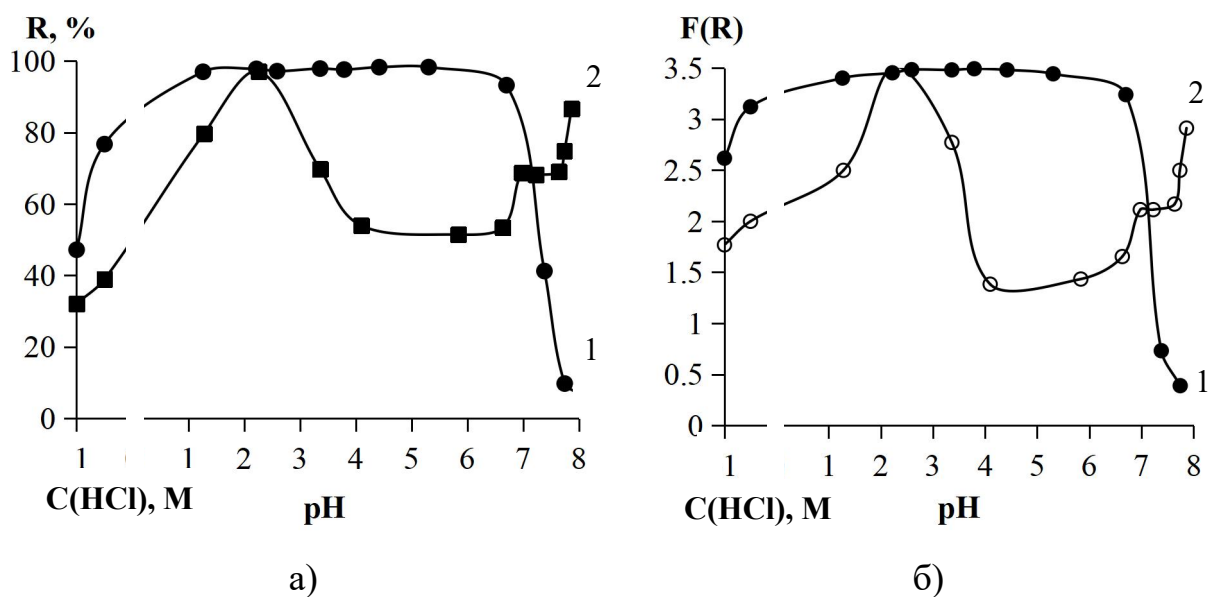


Рисунок 32 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя понсо 4R на поверхности  $Al_2O_3$ -ПГМГ (2)

$$\lambda_{max}=510 \text{ нм}$$

**Индигоидные красители.** Значительные отличия наблюдаются при сорбции красителя индигокармин на немодифицированном и модифицированном оксиде алюминия. Немодифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  количественно извлекает краситель ИНД из водных растворов в более широком диапазоне pH от 1,0 до 6,7, а количественное извлечение ( $\geq 95\%$ ) красителя ИНД сорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ наблюдается в узком диапазоне pH 1,0-2,3 (рисунок 33 а), а в области pH 2 – наблюдается значительное снижение степени его извлечения.

В процессе сорбции красителя ИНД поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ окрашивается в цвет характерный для красителя в водном растворе. Однако спектры диффузного отражения и его максимум незначительно сдвинут в область больших длин волн (рисунок 34).



$$C_{\text{ИНД}}=6 \text{ мг/л}, m_c=0,1 \text{ г}, V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}, \tau_c=5 \text{ мин}$$

Рисунок 33 – Зависимости степени извлечения красителя индигокармин (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

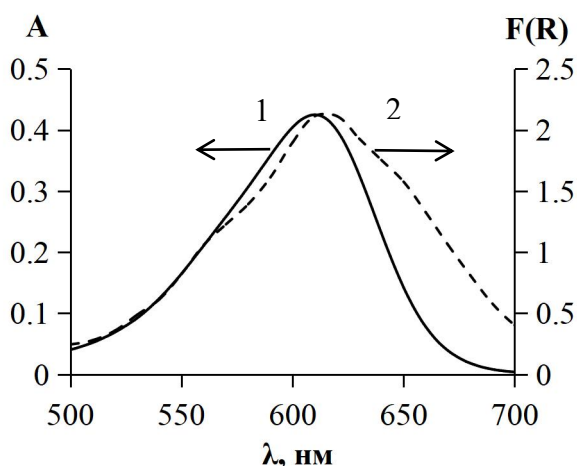


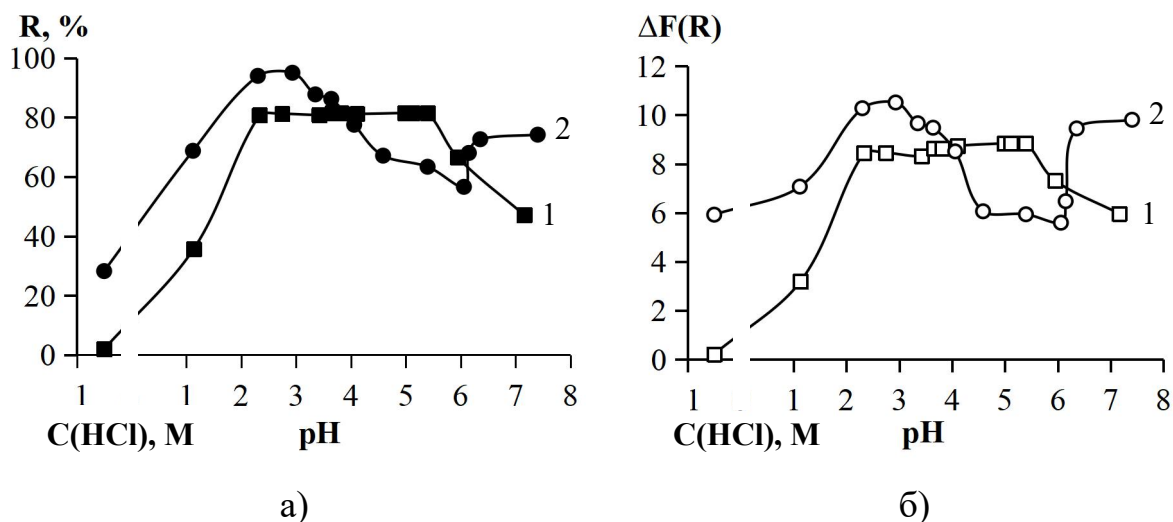
Рисунок 34 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя индигокармин на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (2)

$$\lambda_{\text{max}}=610 \text{ нм}$$

Максимальная интенсивность окраски поверхности сорбентов при сорбции красителя ИНД наблюдались в диапазонах кислотности их количественного извлечения (рисунок 33 б).

**Триарилметановые красители.** Количественное извлечение (93-98%) красителя синий блестящий FCF из водных растворов сорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ наблюдается в диапазоне pH 2,0-3,0 (рисунок 35 а, кривая 2). На зависимостях степени извлечения красителя от pH данным сорбентом наблюдается участки резкого снижения (экстремумы) при pH 4,0-6,0. Это может быть связано с поверхностным зарядом неорганических оксидов, который зависит от pH и влияет на адсорбцию ионных частиц из раствора и, как следствие, на закрепление ПГМГ. Для оксида алюминия точка нулевого заряда составляет 6,5 [244-246].

На немодифицированном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  максимальная степень извлечения красителя СБ наблюдается в диапазоне pH 2,0-6,0 и не превышает 85% (рисунок 35 а, кривая 1).



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

Рисунок 35 – Зависимости степени извлечения красителя синий блестящий FCF (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов  $Al_2O_3$  (1) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

Спектр диффузного отражения красителя СБ на поверхности  $Al_2O_3$ -ПГМГ идентичен спектру его поглощения в водном растворе (рисунок 36).

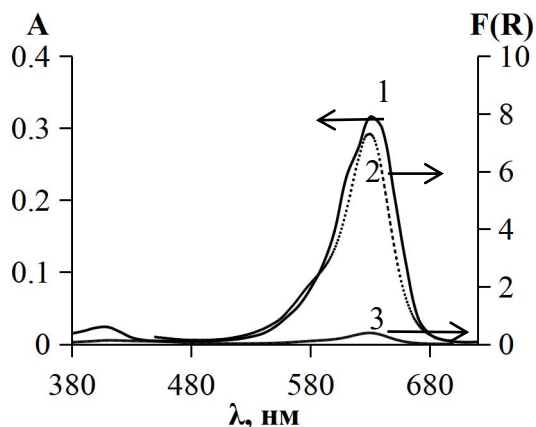


Рисунок 36 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя синий блестящий FCF на поверхности  $Al_2O_3$ -ПГМГ (2),  $Al_2O_3$  (3)

$$\lambda_{max}=630 \text{ нм}$$

Диапазон pH образования максимальной окраски на поверхности сорбентов совпадают с диапазоном pH их количественного извлечения (рисунок 35 б).

Поскольку формула красителя ЗП аналогична формуле красителя СБ, то при его извлечении немодифицированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и модифицированным полиамином  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ наблюдаются аналогичные зависимости.

Максимальное извлечение красителя зеленый прочный FCF сорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдалось в диапазоне pH 2,0-5,0 и не превышало 80% (рисунок 37 а, кривая 1). Снижение степени извлечения красителя ЗП при pH >5,0 было связано с уменьшением положительного заряда поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (точка нулевого заряда составляет 6,8 для  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6,3-6,9 для  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [247]). Протонизация сульфогрупп красителя и его переход в незаряженную молекулярную форму происходили при pH <1,0.

Когда в качестве сорбента использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ, наблюдалась более высокая степень извлечения красителя ЗП по сравнению с немодифицированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Максимальная степень извлечения (90-93%) красителя ЗП сорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ наблюдалась в двух диапазонах pH 1,0-3,0 и pH 6,5-7,5 (рисунок 37 а, кривая 2). При pH >3 снижение извлечения красителя ЗП, вероятно, было связано с изменением его форм в растворе (для -NH-группы  $\text{pK}_a=2,8$ ), а также изменением механизма фиксации ПГМГ на поверхности оксида алюминия.

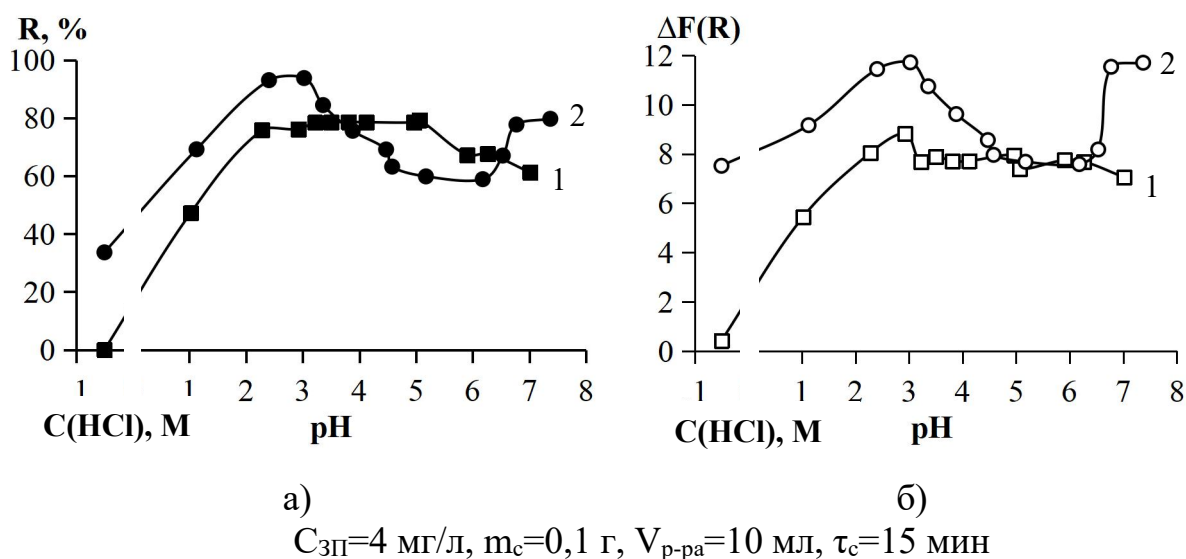


Рисунок 37 – Зависимости степени извлечения красителя зеленый прочный FCF (а) и интенсивности окраски (б) сорбентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (2) от концентрации хлороводородной кислоты и pH

Во время сорбции красителя ЗП сорбент  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ окрашивается в интенсивный зелено-синий цвет, что является индикатором образования анионных форм красителя. В спектре поглощения красителя в 0,5 М  $\text{HCl}$  наблюдается интенсивная полоса поглощения при 624 нм и полоса меньшей интенсивности при 450 нм. При увеличении pH до 10,5 положение длинноволновой полосы и ее максимума сохранялось, а полоса низкой интенсивности смещалась в коротковолновую область с одновременным уменьшением ее интенсивности.

Спектр диффузного отражения красителя зеленый прочный FCF, сорбированного на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ, идентичен спектру поглощения красителя в растворе и имеет максимумы при 430 и 620 нм (рисунок 38). Цвет сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ после сорбции красителя ЗП менее интенсивный, а длинноволновая полоса поглощения умерена и имеет максимум при 630 нм.

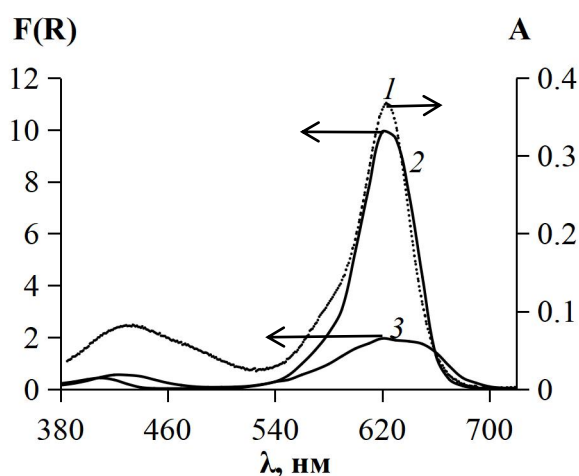


Рисунок 38 – Спектры поглощения в растворе (1) и диффузного отражения красителя зеленый прочный FCF на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (2) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3)

$$\lambda_{\text{max}}=620 \text{ нм}$$

Максимальная интенсивность окраски поверхности сорбентов при экстракции ЗП наблюдается в диапазонах его максимальной сорбции: pH 1,0-3,0 и pH 6,5-7,5 для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ и pH 3,0-5,0 для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 37 б).

### **3.6 Изотермы сорбции синтетических пищевых красителей на кремнеземах и оксиде алюминия, модифицированных полиаминами**

Для качественного анализа изотерм используется классификация изотерм по Брунауэру (или классификация по Брунауэру-Демингу-Демингу-Теллеру) [215], в основе которой лежит взаимосвязь формы изотермы с механизмом адсорбции. Сопоставление экспериментальных изотерм сорбции с теоретическими моделями сорбции позволяет установить механизм взаимодействия извлекаемого компонента с активными центрами поверхности сорбентов. В случае центров с одинаковой энергией взаимодействия адсорбции соответствует модели Лэнгмюра; наличие двух различных по энергии взаимодействия центров сорбции соответствует модели Фрейндлиха, наличие дополнительной сорбции в капиллярах – модели Дубинина-Радушкевича, в случае полимолекулярной сорбции – модели Брунауэра-Эммета-Теллера.

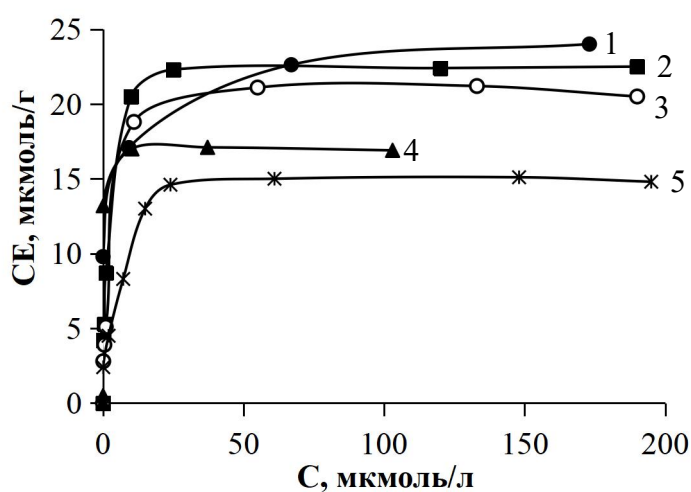
Линейность начального участка изотермы сорбции (область Генри) и его близость к оси поверхностной концентрации СПК позволяет определить коэффициент распределения (как тангенс угла наклона) и оценить диапазон концентраций их количественного извлечения.

#### **3.6.1 Изотермы сорбции красителей кремнеземами, модифицированными полиаминами**

На рисунке 39 приведены изотермы сорбции исследованных в работе красителей различных классов при pH 6,5, при котором наблюдается максимальная степень их извлечения. Изотермы сорбции синтетических пищевых красителей имеют L-образный вид, что свидетельствует о высокой сорбционной способности данных сорбентов к низким концентрациям красителей, а сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм, зависит от размера молекул красителя и количества сульфогрупп в их составе. Наибольшая сорбционная емкость  $\sim 21$ -24 мкмоль/г наблюдается для азокрасителей (ЖСЗ, П-4R, КАР), размеры

молекул которых примерно одинаковые, а наименьшая сорбционная емкость  $\sim 14-17$  мкмоль/г наблюдается для триарилметановых красителей (СБ и ЗП), которые характеризуются наибольшим размером среди исследованных молекул красителей. Таким образом, красители с большим размером молекул занимают большую площадь поверхности неорганического оксида.

Поскольку на зависимости степени извлечения красителей наблюдается две области количественного извлечения, было проведено построение изотерм сорбции в слабокислой (pH 1,0 – 2,0) и нейтральной (pH 6,5) областях.



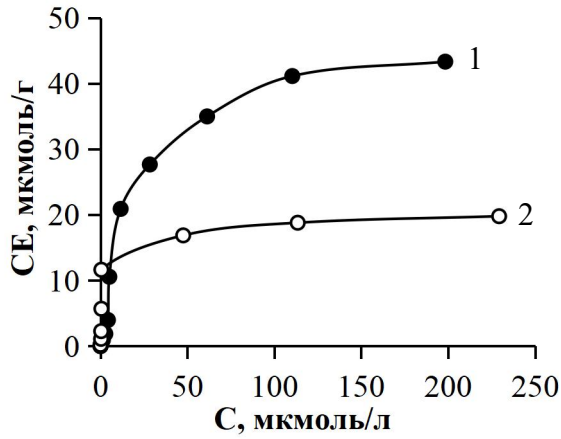
1 – Кармуазин; 2 – Желтый «солнечный закат» FCF; 3 – Понсо-4R;

4 – Синий блестящий FCF; 5 – Зеленый прочный FCF

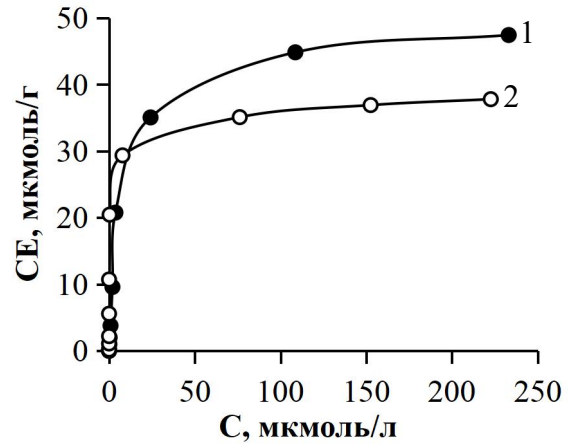
Рисунок 39 – Изотермы сорбции СПК на SC-ПГМГ при pH 6,5

**Азокрасители.** Определено влияние характеристик матрицы на сорбционную емкость кремнезёмов, модифицированных ПГМГ, при различных значениях pH 1,0 и pH 6,5 по красителю желтый «солнечный закат» (рисунок 40).

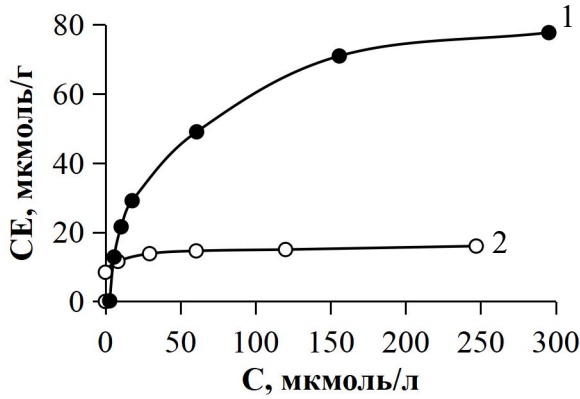
а)



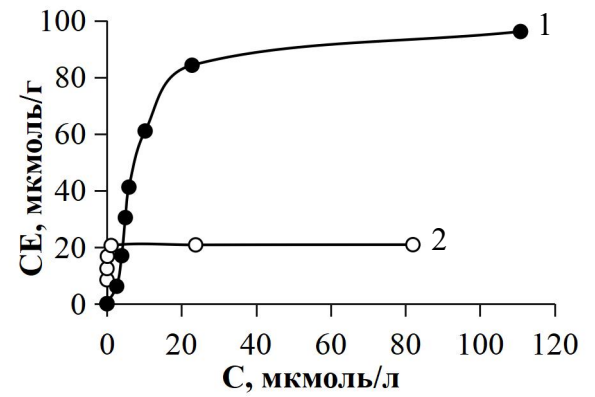
б)



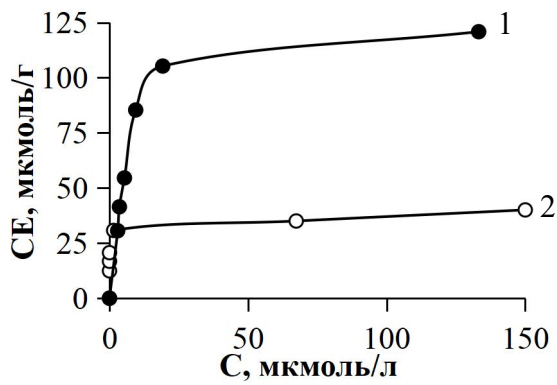
в)



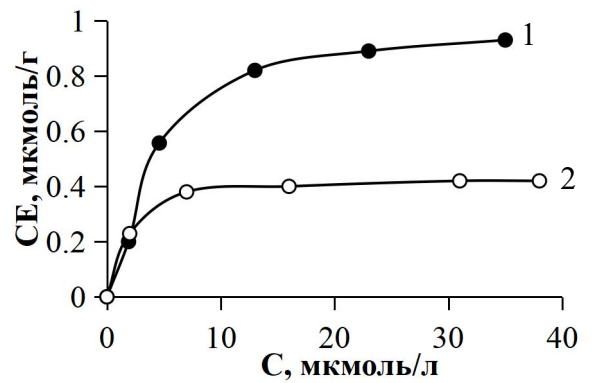
г)



д)



е)



а – SC-ПГМГ; б – SC-ПДДА; в – SG-ПГМГ; г – SD-ПГМГ;

д – SS-ПГМГ; е – SF-ПГМГ

Рисунок 40 – Изотермы сорбции красителя желтый «солнечный закат» FCF на различных сорбентах при pH 1,0, pH 2,0 (1) и pH 6,5 (2)

Сорбционная емкость сорбентов на основе дисперсных кремнезёмов SC-ПГМГ, SG-ПГМГ, SD-ПГМГ, SS-ПГМГ и кремнезёмных тканей SF-ПГМГ, по красителю желтый «солнечный закат», определённая из горизонтальных участков изотерм сорбции, при pH 1,0 составляет 43,32 мкмоль/г, 77,76 мкмоль/г, 96,13 мкмоль/г, 120,88 мкмоль/г, 0,93 мкмоль/г и при pH 6,5 составляет 19,78 мкмоль/г, 15,04 мкмоль/г, 30,00 мкмоль/г, 40,05 мкмоль/г, 0,42 мкмоль/г для сорбентов SC-ПГМГ, SG-ПГМГ, SD-ПГМГ, SS-ПГМГ соответственно. Сорбционная емкость сорбентов по красителю ЖСЗ при pH 1,0 составила величину примерно в два раза больше, чем их сорбционная емкость при pH 6,5 (рисунок 40).

Незначительное различие сорбционной емкости SC-ПДДА по красителю ЖСЗ при pH 2,0 и pH 6,5 (47,43 мкмоль/г и 37,79 мкмоль/г), связано сорбцией красителей по электростатическому механизму за счет взаимодействия между сульфогруппами красителя и аминогруппами ПДДА (рисунок 40 б).

В слабокислой области pH 1,0-2,0 кислородсодержащие группы СПК протонированы и их взаимодействие молекул красителя с полиаминами, закрепленными на поверхности сорбционного материала, осуществляется за счет взаимодействия протонированных аминогрупп полиамина с депротонированными сульфогруппами красителя, и в этом случае молекула красителя располагается перпендикулярно поверхности (рисунок 41). При pH >6,0 гидроксogруппы СПК депротонированы, имеют отрицательный заряд и также взаимодействуют с протонированными аминогруппами полиаминов, что приводит к плоскопараллельному расположению молекул относительно поверхности сорбентов (рисунок 42).

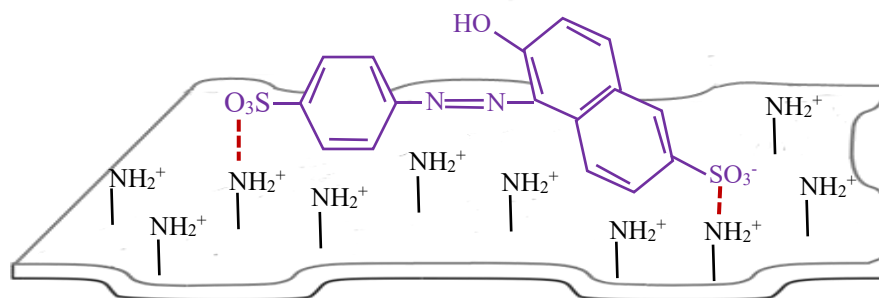


Рисунок 41 – Перпендикулярное расположение молекулы красителя желтый «солнечный закат» относительно поверхности SC-ПГМГ при pH 1,0

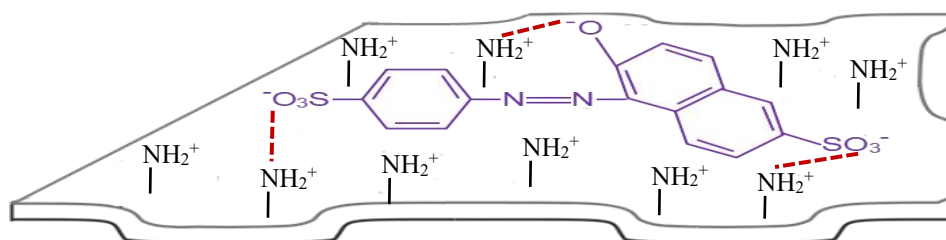


Рисунок 42 – Плоскопараллельное расположение молекулы красителя желтый «солнечный закат» относительно поверхности SC-ПГМГ при pH 6,5

Различие в сорбционной емкости при различных значениях pH наблюдались при извлечении сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов неорганическими оксидами, модифицированными полиаминами, и также было связано с различным расположением молекул относительно поверхности сорбента при различных значениях pH [248-251].

Аналогичные изотермы сорбции наблюдаются для сорбентов SC-ПГМГ и SC-ПДДА по отношению к красителю Понсо 4R. Рассчитанная из горизонтальных участков изотермы сорбции, сорбционная емкость SC-ПГМГ при pH 1,0 и 6,5 составила 36,86 мкмоль/г и 20,50 мкмоль/г соответственно (рисунок 43 а). Сорбционная емкость SC-ПДДА при pH 2,0 составила 68,51 мкмоль/г, при pH 5,5 49,24 мкмоль/г (рисунок 43 б).

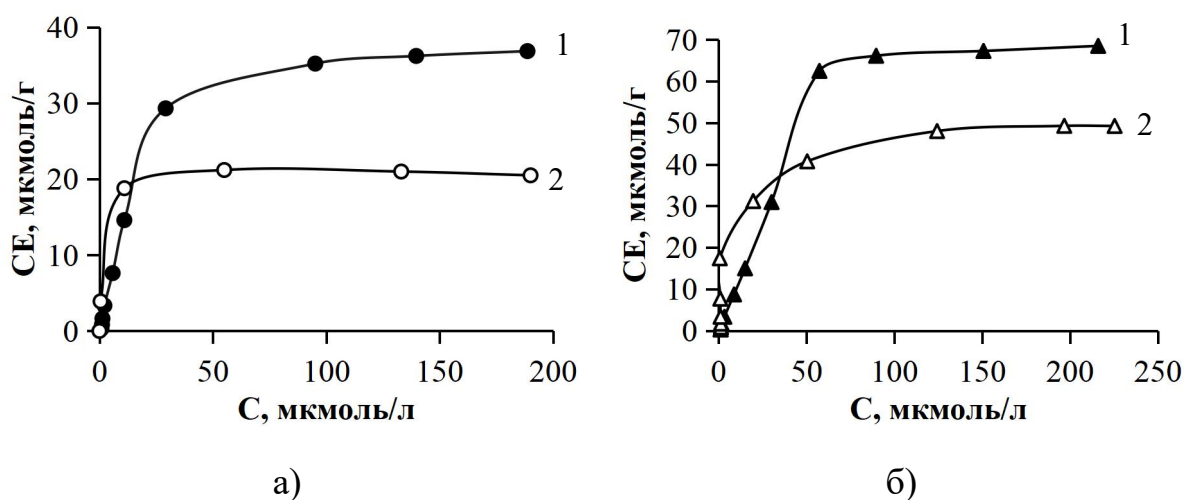


Рисунок 43 – Изотермы сорбции красителя понсо 4R на SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА (б) при pH 1,0, pH 2,0 (1) и pH 6,5 (2)

Изотермы сорбции красителя тартразин приведены для pH его количественного извлечения при pH 1,0 и pH 6,5 на сорбенте SC-ПГМГ (рисунок 44 а) и pH 2,0 и pH 6,5 на сорбенте SC-ПДДА (рисунок 44 б). Сорбционная емкость SC-ПГМГ по отношению к красителю ТАР, оценённая из горизонтальных участков изотерм сорбции, при pH 1,0 и pH 6,5 составила 21,36  $\mu\text{mol/g}$  и 12,89  $\mu\text{mol/g}$  соответственно. Сорбционная емкость SC-ПДДА при pH 2,0 составила 37,79  $\mu\text{mol/g}$ , при pH 6,5 32,75  $\mu\text{mol/g}$ .

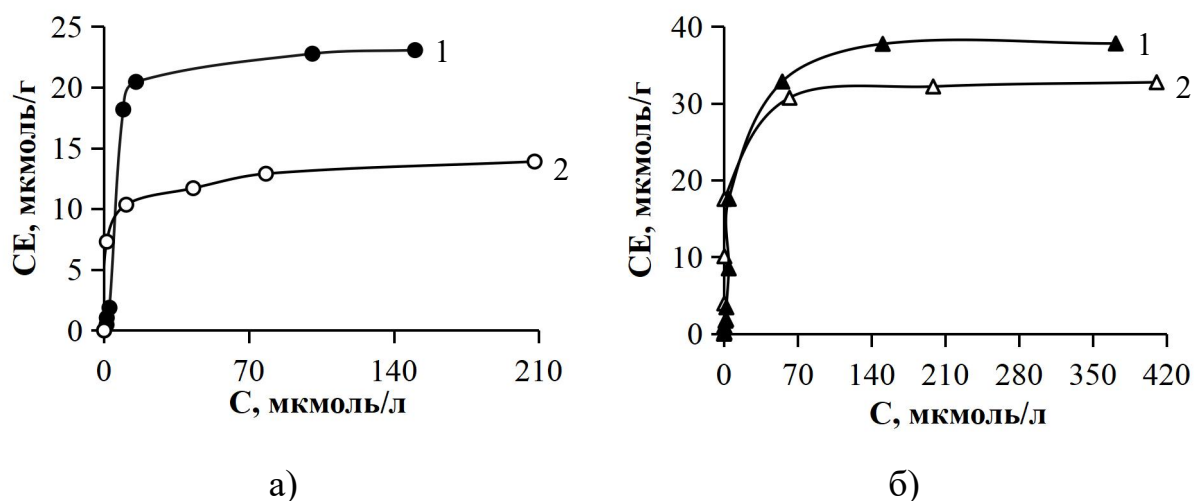


Рисунок 44 – Изотермы сорбции красителя тартразин на SC-ПГМГ при pH 1,0 (1) и pH 6,5 (2), на SC-ПДДА при pH 2,0 (1) и pH 6,5 (2)

Сорбционная емкость сорбента SC-ПГМГ по красителю кармуазин при pH 1,0 и сорбента SC-ПДДА при pH 2,0, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, имеет сопоставимые значения и составляет 34,02 мкмоль/г для SC-ПГМГ и 29,05 мкмоль/г для SC-ПДДА (рисунок 45).

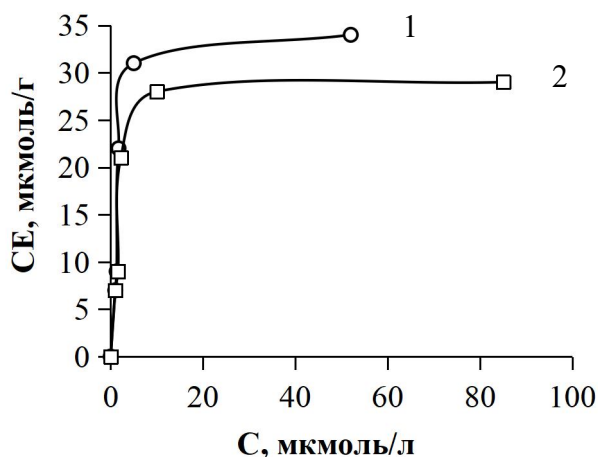


Рисунок 45 – Изотермы сорбции красителя кармуазин на SC-ПГМГ при pH 1,0 (1) и SC-ПДДА (2) при pH 2,0

**Хинофталоновые красители.** Изотерма сорбции красителя ХЖ отличается от изотерм сорбции других красителей и имеет S-образный вид при pH 1,0 (рисунок 46 а). Сорбционная емкость сорбента SC-ПГМГ по красителю хинолиновый желтый, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составила 87,02 мкмоль/г при pH 1,0 и 30,28 мкмоль/г при pH 6,5.

На рисунке 46 б, представлены изотермы сорбции красителя ХЖ на сорбенте SC-ПДДА. Сорбционная емкость при pH 2,0 составила 50,08 мкмоль/г, а при pH 6,5 – 41,97 мкмоль/г. Как и в случае красителя ЖСЗ, наблюдаемое незначительное расхождение в сорбционных емкостях сорбента SC-ПДДА по красителю ХЖ при pH 2,0 и pH 6,5 связано с электростатическим взаимодействием между сульфогруппами реагента с аминогруппами ПДДА.

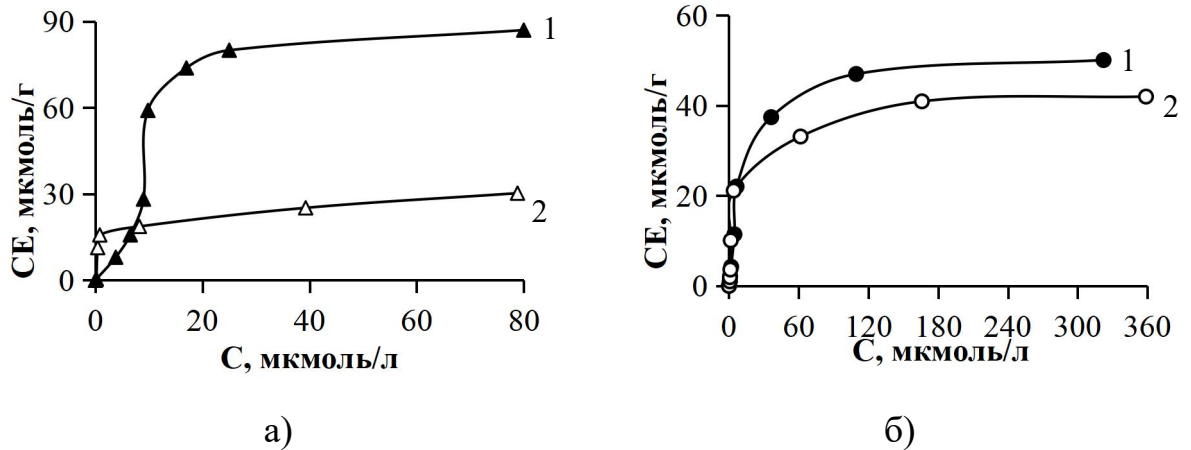
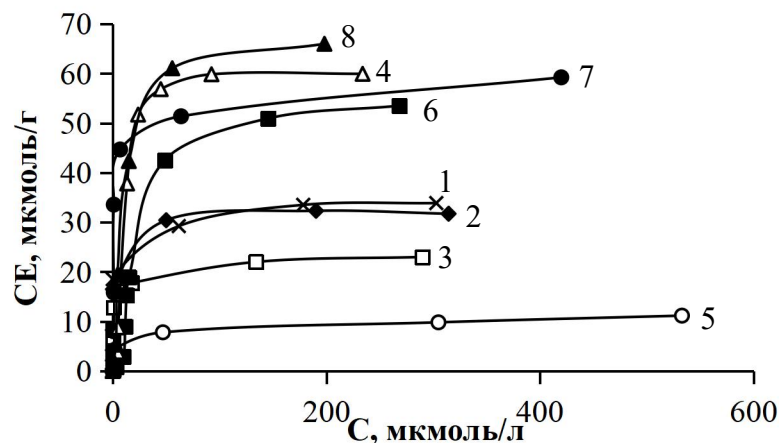


Рисунок 46 – Изотермы сорбции красителя хинолиновый желтый на SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА (б) при pH 1,0, pH 2,0 (1) и pH 6,5 (2)

**Индигоидные красители.** На сорбционную емкость сорбентов на основе кремнезёмов различных марок, модифицированных полиаминами, по красителю ИНД значительное влияние оказывает кислотность растворов; так при pH 1,0 сорбционная емкость для SC-ПГМГ и SG-ПГМГ по красителю ИНД достигает 53,50  $\mu\text{mol/g}$  и 59,23  $\mu\text{mol/g}$  соответственно (рисунок 47, кривые 6 и 7), а сорбционная емкость исследованных сорбентов по отношению к красителю ИНД при pH 6,5 составляет 33,87  $\mu\text{mol/g}$  SS-ПГМГ >31,72  $\mu\text{mol/g}$  SD-ПГМГ >20,04  $\mu\text{mol/g}$  SC-ПГМГ >11,65  $\mu\text{mol/g}$  SG-ПГМГ (рисунок 47, кривые 1, 2, 3, 5).



pH 6,5: 1 – SS-ПГМГ, 2 – SD-ПГМГ, 3 – SC-ПГМГ, 4 – SC-ПДДА, 5 – SG-ПГМГ; pH 1,0: 6 – SC-ПГМГ, 7 – SG-ПГМГ; pH 2,0: 8 – SC-ПДДА  
Рисунок 47 – Изотермы сорбции индигокармина на различных сорбентах

Сорбционная емкость сорбента SC-ПДДА по красителю индигокармин при pH 6,5 составляет 59,49 мкмоль/г и при pH 2,0 – 65,99 мкмоль/г, что значительно превышает емкость SC-ПГМГ при pH 6,5 (рисунок 47, кривые 3 и 4). Незначительная разница в сорбционных емкостях также может быть связано с сорбцией по электростатическому механизму.

**Триарилметановые красители.** Сорбционная емкость сорбента SC-ПГМГ по красителю синий блестящий FCF составляет 43,31 мкмоль/г при pH 1,0 и 18,27 при pH 6,5 (рисунок 48 а), а сорбента SC-ПДДА - 49,42 мкмоль/г при pH 2,0 и 29,86 мкмоль/г при pH 6,5 (рисунок 48 б).

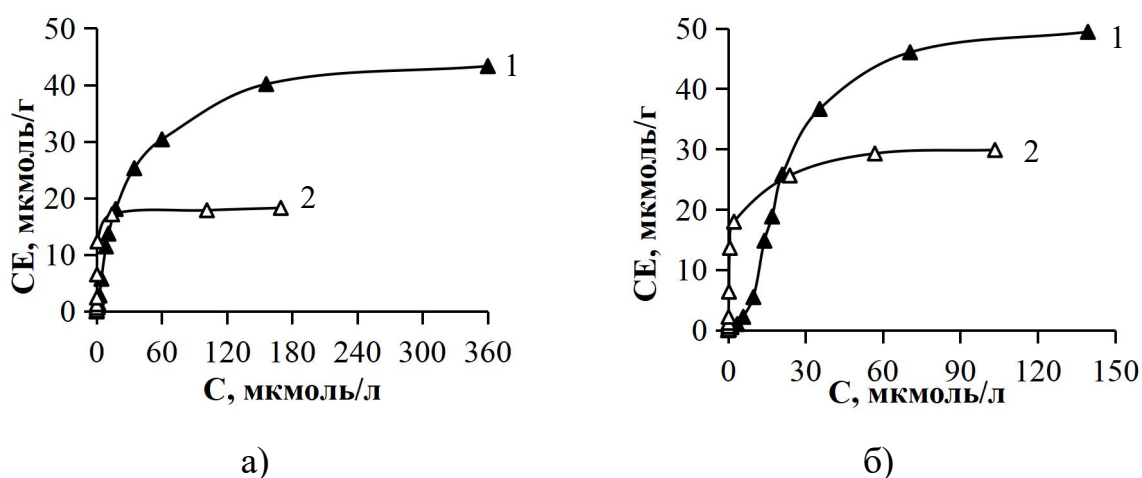


Рисунок 48 – Изотермы сорбции красителя синий блестящий FCF на SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА при pH 1,0, pH 2,0 (1) и pH 6,5 (2)

Сорбционная емкость сорбента SC-ПГМГ по красителю зеленый прочный FCF составляет 25,47 мкмоль/г (рисунок 49). Значения сорбционной емкости для красителя зеленый прочный FCF сопоставимы со значениями сорбционной емкости красителя синий блестящий FCF, что может быть связано с близостью структур и размеров молекул данных красителей, отличающихся только наличием OH-группы в молекуле красителя зеленый прочный.

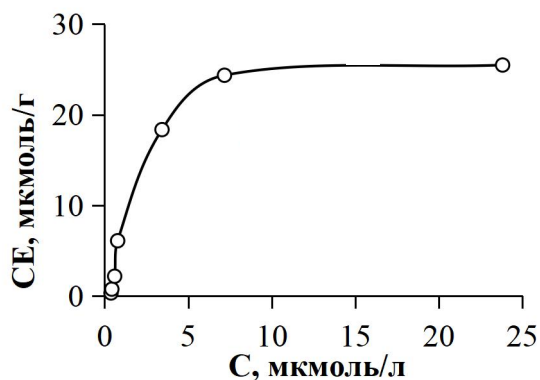


Рисунок 49 – Изотерма сорбции красителя зеленый прочный FCF на поверхности SC-ПГМГ при pH 1,0

Как следует из приведенных изотерм сорбции красителей, наименьшая сорбционная емкость наблюдается для модифицированных кремнеземов с малой удельной поверхностью и малым диаметром пор, а наибольшая емкость – для неорганических оксидов с большой удельной поверхностью и/или большим диаметром пор.

### 3.6.2 Изотермы сорбции красителей на оксиде алюминия, модифицированном полиаминами

**Азокарсители.** Сорбционная емкость сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по отношению к красителю ЖСЗ составляет 58,90 мкмоль/г и 9,83 мкмоль/г при pH 1,0 и pH 6,5 соответственно (рисунок 50 а), что значительно меньше сорбционной емкости модифицированного оксида алюминия (91,10 мкмоль/л и 22,40 мкмоль/л) при данных значениях pH (рисунок 50 б).

Максимальное значение сорбционной емкости сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ по отношению к красителю понсо 4R достигается при pH 1,0 и составляет 83,01 мкмоль/г, а при pH 6,5 емкость составила 20,20 мкмоль/г (рисунок 51).

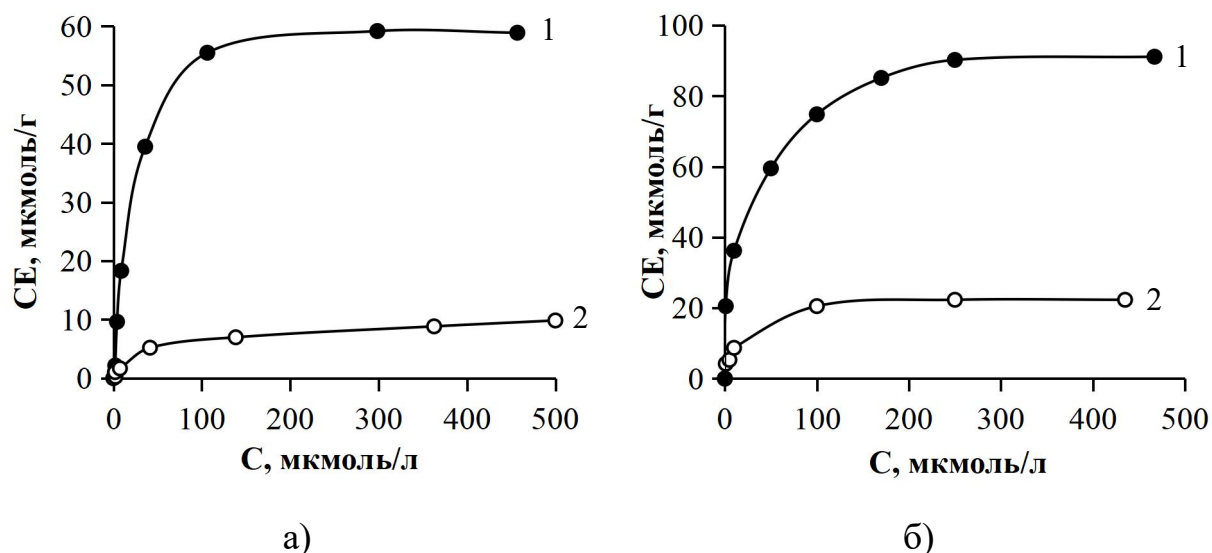


Рисунок 50 – Изотермы сорбции красителя желтый «солнечный закат» на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (б) при pH 1,0 (1) и pH 6,5 (2)

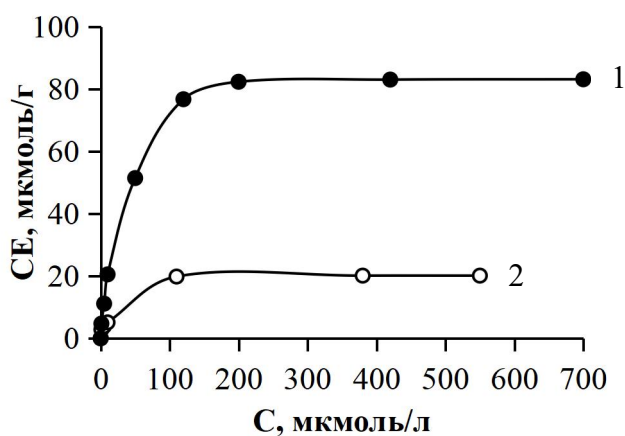


Рисунок 51 – Изотермы сорбции красителя понсо 4R на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ при pH 1,0 (1) и pH 6,5 (2)

**Индигоидные красители.** Сорбционная емкость сорбентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ по отношению к красителю индигокармин в при pH 1,0 составляет 118,90  $\mu\text{mol/g}$  и 131,11  $\mu\text{mol/g}$ , а при pH 6,5 – 82,10  $\mu\text{mol/g}$  и 93,16  $\mu\text{mol/g}$  соответственно (рисунок 52).

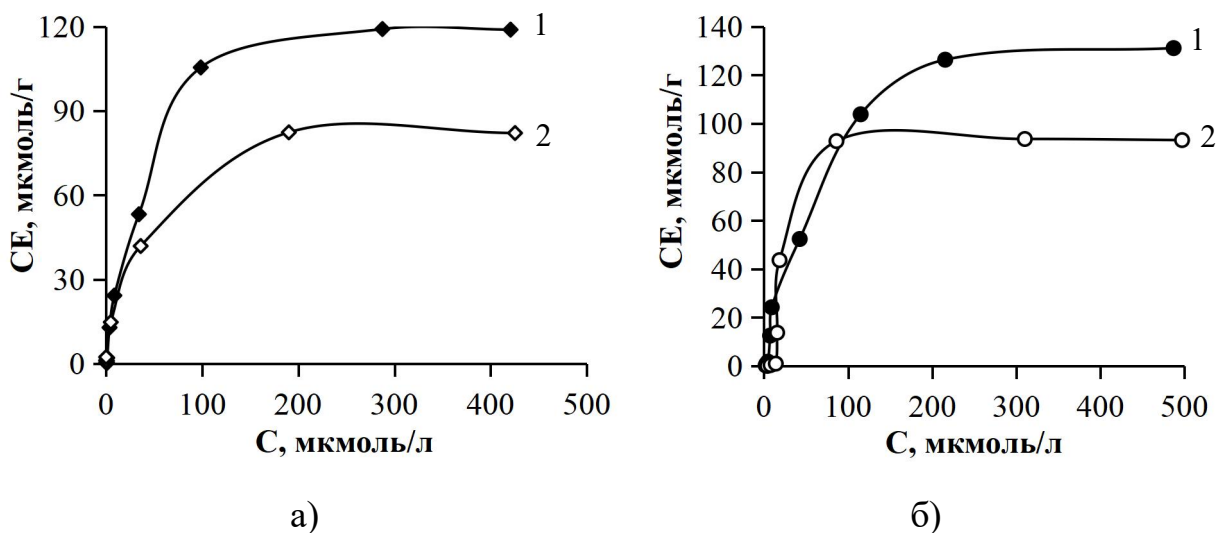


Рисунок 52 – Изотермы сорбции красителя индигокармин на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ(б) при pH 1,0 (1) и pH 6,5 (2)

**Триарилметановые красители.** Максимальная сорбционная емкость сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ по красителю СБ достигается при pH 1,0 и составляет 28,95  $\mu\text{mol/g}$ , что превышает сорбционную емкость немодифицированного оксида алюминия (20,77  $\mu\text{mol/g}$ ) при данном значении pH (рисунок 53). Более значительное различие в сорбционной емкости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ по красителю СБ наблюдается при pH 6,5. Так емкость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при данном pH не превышает 5  $\mu\text{mol/g}$ , а емкость сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ достигает 20  $\mu\text{mol/g}$  (рисунок 53).

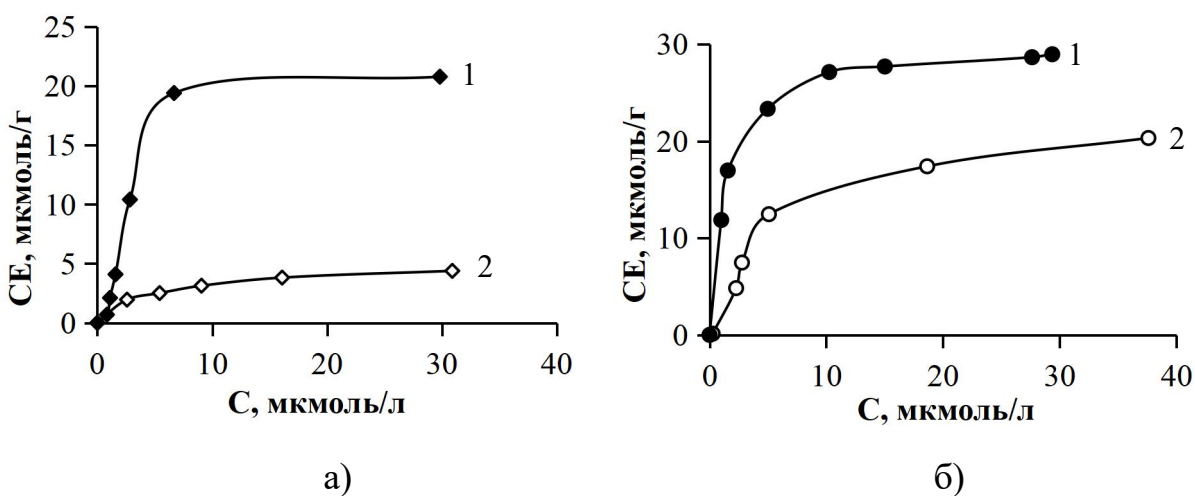


Рисунок 53 – Изотермы сорбции красителя синий блестящий FCF на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (б) при pH 1,0 (1) и pH 6,5 (2)

Сорбционная емкость сорбентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ по красителю зеленый прочный FCF при pH 1,0 составляет 20,83 мкмоль/г и 33,96 мкмоль/г соответственно (рисунок 54). Значения сорбционной емкости по зеленому прочному сопоставимы со значениями сорбционной емкости по синему блестящему, что связано со схожестью структуры их молекул, содержащих одинаковое количество сульфогрупп. Наблюдаемые отличия связаны с наличием в молекуле красителя зеленого прочного OH-группы.

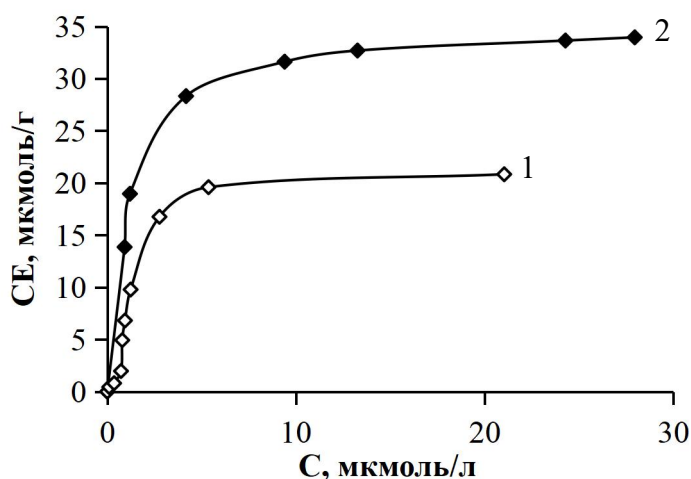


Рисунок 54 – Изотермы сорбции красителя зеленый прочный FCF на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (2) при pH 1,0

Как видно из данных зависимостей, существует разница между значениями сорбционных емкостей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ по красителям при pH 1,0 и pH 6,5.

Экспериментальные изотермы сорбции красителей проанализированы на их соответствие моделям адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Параметры изотерм сорбции красителей приведены в таблицах 6 и 7. Как видно из таблиц, наиболее удовлетворительно полученные изотермы сорбции описываются в соответствии с моделью Ленгмюра, сорбция происходит в виде мономолекулярного слоя на гомогенной поверхности, где энергия сорбции одинакова для всех центров, и отсутствует взаимодействия между сорбированными молекулами красителей.

Таблица 6 – Параметры сорбции красителей по модели Ленгмюра

| СПК  | Сорбент                                  | pH  | CE,<br>мкмоль/г | q <sub>max</sub> ,<br>мкмоль/г | K <sub>L</sub> ,<br>л/мкмоль | R <sub>L</sub>                               | R <sup>2</sup> |
|------|------------------------------------------|-----|-----------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------|----------------|
| ЖСЗ  | SC-ПГМГ                                  | 1,0 | 43,32           | 56,18                          | 0,02                         | 0,985-0,082                                  | 0,896          |
|      |                                          | 6,5 | 19,78           | 19,84                          | 0,05                         | 0,096-0,044                                  | 0,999          |
|      | SC-ПДДА                                  | 2,0 | 47,91           | 48,78                          | 0,02                         | 0,968-0,065                                  | 0,998          |
|      |                                          | 6,5 | 37,79           | 37,45                          | 0,03                         | 0,973-0,059                                  | 0,999          |
|      | SG-ПГМГ                                  | 1,0 | 77,67           | 33,78                          | 4,74                         | 0,00156-0,00019                              | 0,965          |
|      |                                          | 6,5 | 15,04           | 14,79                          | 152,60                       | 0,00159-0,00003                              | 0,998          |
|      | SD-ПГМГ                                  | 1,0 | 96,13           | 104,17                         | 0,01                         | 0,650-0,010                                  | 0,997          |
|      |                                          | 6,5 | 20,54           | 20,57                          | 486,00                       | $4,99 \cdot 10^{-8}$ - $9,98 \cdot 10^{-10}$ | 0,999          |
|      | SS-ПГМГ                                  | 1,0 | 120,88          | 128,21                         | 16,91                        | $2,86 \cdot 10^{-4}$ - $4,41 \cdot 10^{-5}$  | 0,997          |
|      |                                          | 6,5 | 40,05           | 39,22                          | 218,63                       | $0,001-8,316 \cdot 10^{-6}$                  | 0,996          |
|      | SF-ПГМГ                                  | 1,0 | 0,93            | 0,91                           | 0,683                        | 0,744-0,003                                  | 0,996          |
| П-4R | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>ПГМГ | 1,0 | 83,01           | 84,75                          | 0,17                         | 0,855-0,005                                  | 0,999          |
|      |                                          | 6,5 | 20,20           | 20,79                          | 0,08                         | 0,926-0,009                                  | 0,998          |
| ТАР  | SC-ПГМГ                                  | 1,0 | 22,76           | 33,56                          | 0,03                         | 0,852-0,093                                  | 0,419          |
|      |                                          | 6,5 | 12,89           | 13,00                          | 0,08                         | 0,204-0,037                                  | 0,999          |
|      | SC-ПДДА                                  | 2,0 | 37,79           | 41,15                          | 0,02                         | 0,952-0,052                                  | 0,964          |
|      |                                          | 6,5 | 32,75           | 33,67                          | 0,03                         | 0,940-0,044                                  | 0,991          |
| КАР  | SC-ПГМГ                                  | 1,0 | 34,02           | 35,71                          | 5,31                         | 0,158-0,004                                  | 0,995          |
|      | SC-ПДДА                                  | 1,0 | 29,05           | 29,76                          | 5,31                         | 0,137-0,002                                  | 0,999          |
| ХЖ   | SC-ПГМГ                                  | 1,0 | 87,57           | 129,87                         | 0,01                         | 0,606-0,120                                  | 0,686          |
|      |                                          | 6,5 | 30,28           | 31,15                          | 0,03                         | 0,884-0,076                                  | 0,969          |
|      | SC-ПДДА                                  | 2,0 | 50,08           | 52,91                          | 0,02                         | 0,817-0,060                                  | 0,992          |
|      |                                          | 6,5 | 41,98           | 43,48                          | 0,02                         | 0,804-0,053                                  | 0,995          |
| ИНД  | SG-ПГМГ                                  | 1,0 | 59,23           | 60,60                          | 31,78                        | $0,002-4,85 \cdot 10^{-5}$                   | 0,994          |
|      |                                          | 6,5 | 11,65           | 11,23                          | 2,96                         | 0,071-0,002                                  | 0,995          |
|      | SD-ПГМГ                                  | 6,5 | 31,72           | 32,36                          | 4629,62                      | $4,91 \cdot 10^{-5}$ - $4,21 \cdot 10^{-7}$  | 0,999          |
|      | SS-ПГМГ                                  | 6,5 | 33,87           | 33,33                          | 1661,13                      | $4,63 \cdot 10^{-5}$ - $1,17 \cdot 10^{-7}$  | 0,998          |
|      | SC-ПГМГ                                  | 6,5 | 20,04           | 20,24                          | 8,78                         | 0,0247-0,0003                                | 0,999          |
| СБ   | SC-ПГМГ                                  | 1,0 | 25,05           | 25,12                          | 1,15                         | 0,780-0,030                                  | 0,931          |
|      |                                          | 6,5 | 18,85           | 19,05                          | 0,55                         | 0,204-0,007                                  | 0,977          |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>ПГМГ | 1,0 | 28,95           | 30,12                          | 16,73                        | 0,193-0,002                                  | 0,998          |
|      |                                          | 6,5 | 20,31           | 20,92                          | 0,17                         | 0,680-0,100                                  | 0,989          |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 1,0 | 20,77           | 26,88                          | 0,47                         | 0,890-0,070                                  | 0,906          |
|      |                                          | 6,5 | 4,39            | 4,68                           | 0,33                         | 0,670-0,100                                  | 0,997          |

Таблица 7 – Параметры сорбции красителей по модели Фрейндлиха

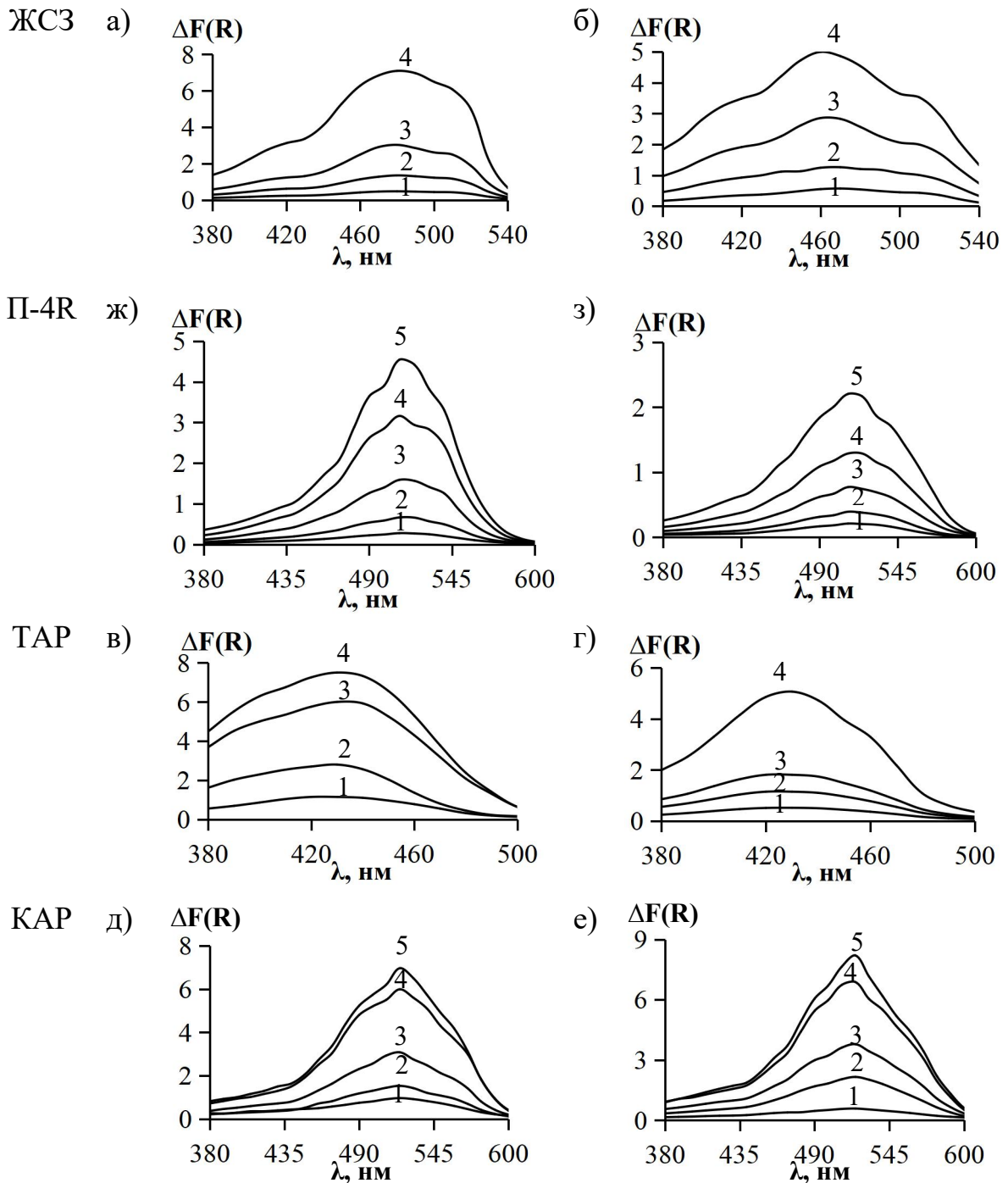
| СПК  | Сорбент                              | pH  | q <sub>max</sub> , мкмоль/г | n     | 1/n    | R <sup>2</sup> |
|------|--------------------------------------|-----|-----------------------------|-------|--------|----------------|
| ЖСЗ  | SC-ПГМГ                              | 1,0 | 0,01                        | 1,22  | 0,823  | 0,911          |
|      |                                      | 6,5 | 3,18                        | 3,34  | 0,299  | 0,626          |
|      | SC-ПДДА                              | 2,0 | 2,85                        | 1,62  | 0,616  | 0,898          |
|      |                                      | 6,5 | 22,54                       | 10,71 | 0,093  | 0,990          |
|      | SG-ПГМГ                              | 1,0 | 0,03                        | 0,87  | 1,145  | 0,865          |
|      |                                      | 6,5 | 0,15                        | 1,46  | 0,685  | 0,409          |
|      | SD-ПГМГ                              | 1,0 | 2,93                        | -3,03 | -0,331 | 0,303          |
|      |                                      | 6,5 | 1,51                        | 0,66  | 1,510  | 0,931          |
|      | SS-ПГМГ                              | 1,0 | 18,78                       | 1,66  | 0,602  | 0,954          |
|      |                                      | 6,5 | 5,23                        | 2,27  | 0,440  | 0,299          |
| П-4R | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ | 1,0 | 0,42                        | 4,22  | 0,242  | 0,979          |
|      |                                      | 6,5 | 4,92                        | 1,77  | 0,534  | 0,831          |
| ТАР  | SC-ПГМГ                              | 1,0 | 2,29                        | 2,34  | 0,428  | 0,946          |
|      |                                      | 6,5 | 6,63                        | 8,76  | 0,117  | 0,945          |
|      | SC-ПДДА                              | 2,0 | 0,57                        | 0,73  | 1,363  | 0,838          |
|      |                                      | 6,5 | 2,25                        | 2,49  | 0,401  | 0,498          |
| КАР  | SC-ПГМГ                              | 1,0 | 8,42                        | 1,12  | 0,892  | 0,790          |
|      | SC-ПДДА                              | 2,0 | 8,23                        | 1,71  | 0,585  | 0,771          |
| ХЖ   | SC-ПГМГ                              | 1,0 | 0,01                        | 0,69  | 1,449  | 0,959          |
|      |                                      | 6,5 | 4,39                        | 2,12  | 0,471  | 0,530          |
|      | SC-ПДДА                              | 2,0 | 0,52                        | 1,09  | 0,916  | 0,917          |
|      |                                      | 6,5 | 1,78                        | 1,98  | 0,504  | 0,764          |
| ИНД  | SG-ПГМГ                              | 1,0 | 43,06                       | 11,56 | 0,087  | 0,953          |
|      |                                      | 6,5 | 3,20                        | 2,86  | 0,350  | 0,620          |
|      | SD-ПГМГ                              | 6,5 | 6,64                        | 3,00  | 0,333  | 0,434          |
|      | SS-ПГМГ                              | 6,5 | 0,25                        | 0,48  | 2,062  | 0,968          |
|      | SC-ПГМГ                              | 6,5 | 7,83                        | 62,89 | 0,016  | 0,016          |
|      | SC-ПДДА                              | 6,5 | 8,86                        | 6,69  | 0,149  | 0,100          |
| СБ   | SC-ПГМГ                              | 1,0 | 13,19                       | 3,36  | 0,297  | 0,928          |
|      |                                      | 6,5 | 7,15                        | 1,60  | 0,625  | 0,657          |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ | 1,0 | 4,32                        | 1,00  | 0,997  | 0,922          |
|      |                                      | 6,5 | 1,22                        | 1,01  | 0,990  | 0,930          |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 1,0 | 2,79                        | 0,99  | 1,009  | 0,962          |
|      |                                      | 6,5 | 2,78                        | 1,33  | 0,751  | 0,884          |
| ЗП   | SC-ПГМГ                              | 1,0 | 16,32                       | 3,36  | 0,297  | 0,912          |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ | 1,0 | 4,74                        | 1,08  | 0,929  | 0,858          |
|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 1,0 | 4,16                        | 0,83  | 1,208  | 0,857          |

## **ГЛАВА 4 СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАМИНАМИ**

В процессе сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей сорбентами на поверхности модифицированных полиаминами кремнеземов и оксида алюминия развивается окраска соответствующая для данных красителей в водных растворах. Данный эффект использован при разработке методик сорбционно-фотометрического и тест-определения синтетических пищевых красителей непосредственно в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения.

### **4.1 Сорбционно-фотометрическое определение синтетических пищевых красителей в варианте спектроскопии диффузного отражения**

Использование сорбентов на основе кремнеземов и оксидов алюминия, нековалентно модифицированных полимерными полиаминами, в сорбционно-фотометрическом методе анализа осуществляется при условии увеличения интенсивности окраски сорбционных материалов при возрастания концентрации красителей на их поверхности. С увеличением концентрации красителей на поверхности сорбентов SC-ПГМГ, SC-ПДДА и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ возрастает интенсивность их окраски (рисунки 55-56) с сохранением формы и положения максимумов полос в спектрах диффузного отражения. При переходе от кремнезема Силохром С-120 к оксиду алюминия, модифицированных ПГМГ, наблюдается уширение спектров диффузного отражения без изменения из формы и положения максимумов. Интенсивность спектров диффузного отражения сорбентов прямо пропорционально увеличивается при увеличении концентрации красителей на их поверхности (рисунки 55-56).



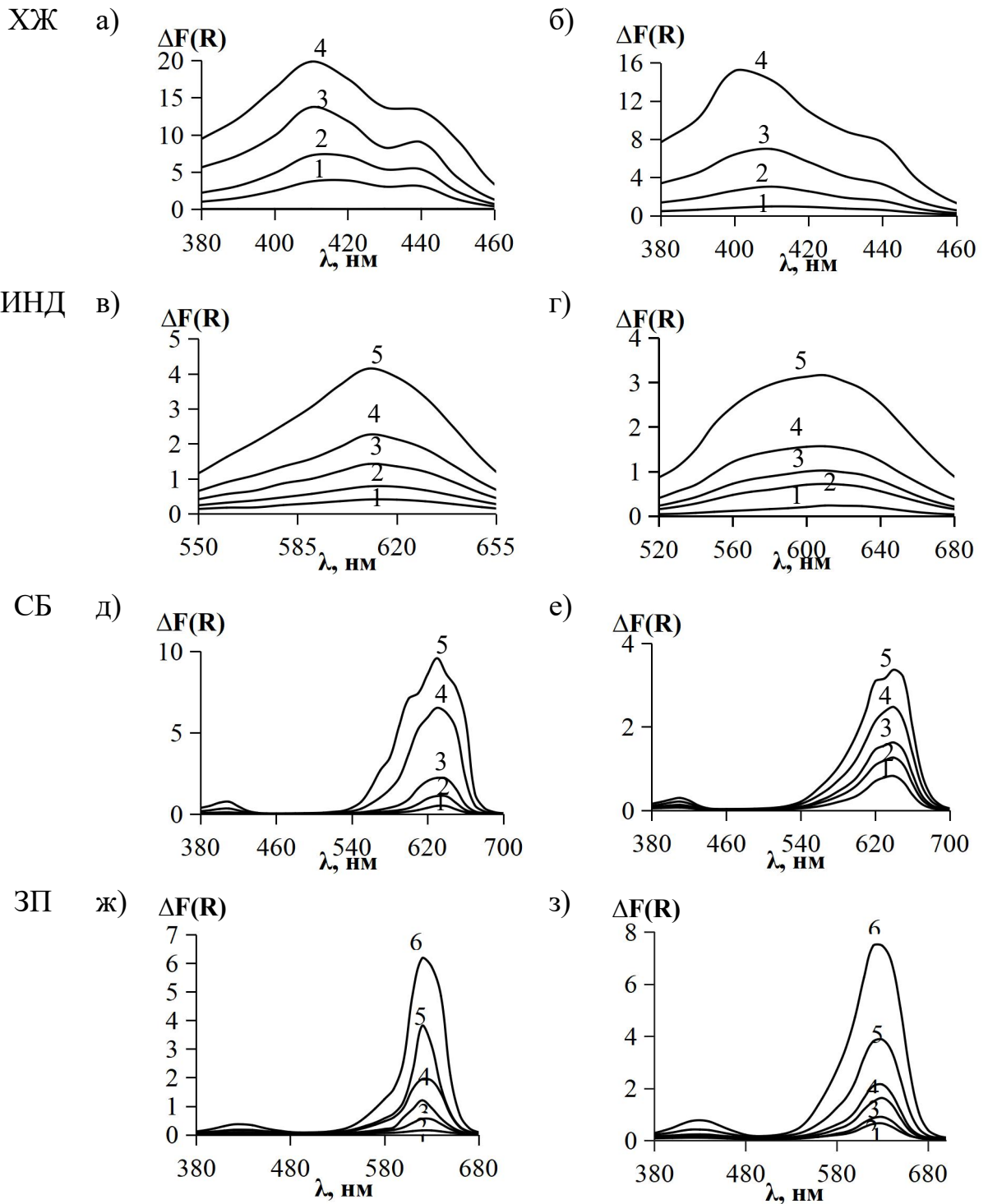
$C_{\text{ЖСЗ}}$ , мг/л: 1,0 (1); 2,5 (2); 5,0 (3); 10,0 (4),  $C_{\text{П4R}}$ , мг/л: 0,5 (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 4,0 (4); 10,0 (5),  $C_{\text{ТАР}}$ , мг/л: 1,0 (1); 2,0 (2); 4,0 (3); 5,0 (4),

$C_{\text{КАР}}$ , мг/л: 0,6 (1); 2,0 (2); 3,0 (3); 5,0 (4); 6,0 (5),

$m_c = 0,05$  г,  $V_{\text{p-ра}} = 5$  мл, pH 1,0,  $\tau_c = 5$  мин (д, е, ж, з),  $\tau_c = 10$  мин (а, в),

$m_c = 0,1$  г,  $V_{\text{p-ра}} = 10$  мл, pH 1,0,  $\tau_c = 15$  мин (б, г)

Рисунок 55 – Спектры диффузного отражения красителей на поверхности SC-ПГМГ (а, в, д, ж), SC-ПДДА (е, з)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (б, г)



$C_{\text{ХЖ}}$ , мг/л: 1,0 (1); 2,5 (2); 5,0 (3); 10,0 (4),  $C_{\text{ИНД}}$ , мг/л: 0,5 (1); 2,5 (2); 5,0 (3); 10,0 (4); 25,0 (5),  $C_{\text{СБ}}$ , мг/л: 0,5 (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 4,0 (4); 6,0 (5),

$C_{\text{ЗП}}$ , мг/л: 0,1 (1); 0,3 (2); 0,6 (3); 1,0 (4); 2,0 (5); 2,8 (6),

$m_c = 0,05$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 5$  мл, pH 1,0,  $\tau_c = 5$  мин (а, б, в),  $\tau_c = 10$  мин (д, ж),

$m_c = 0,1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 10$  мл, pH 1,0,  $\tau_c = 15$  мин (г, е, з)

Рисунок 56 – Спектры диффузного отражения красителей на поверхности SC-ПГМГ (а, в, д, ж), SC-ПДДА (б) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (г, е, з)

Возрастание интенсивности окраски сорбентов с увеличением концентрации красителей на их поверхности использовано при разработке методик их определения в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения.

*Построение градуировочных графиков.* В ряд градуированных пробирок вместимостью 15 мл вводили 5 (или 10) мл водных растворов СПК с концентрацией от 0,05 мг/л до 25 мг/л, добавляли HCl или NaOH до pH 1,0 или pH 6,5. Вносили 0,05 г сорбента SC-ПГМГ, SC-ПДДА или 0,1 г сорбента Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ. Пробирки закрывали пробками и перемешивали в течении оптимального времени контакта фаз (таблица 4). Растворы декантировали, сорбент промывали деионизированной водой, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения на характеристических длинах волн. Градуировочные графики строили в координатах  $\Delta F(R)=f(C)$ , где  $\Delta F(R)$  – разница между  $F(R)$  сорбента с красителем и  $F(R)$  исходного образца сорбента,  $C$  – концентрация красителя (мг/л). Уравнения градуировочных графиков и коэффициенты их корреляции, пределы обнаружения красителей, рассчитанные по 3s-критерию, диапазоны концентраций определения красителей при pH 1,0 и pH 6,5, относительные стандартные отклонения при определении концентраций красителей в 10 раз больше предела обнаружения приведены в таблице 8.

Увеличение объема раствора, из которого проводили сорбцию красителей, при неизменной массе сорбента приводит к пропорциональному снижению предела обнаружения, указанного в таблице 8. Например, увеличение в два раза объема раствора при сорбции на навесках сорбента одинаковой массы приводит к снижению предела обнаружения красителей, соответственно, в два раза.

\* ДОС – диапазон определяемых содержаний;  
 \*\*Относительное стандартное отклонение для значений концентраций СПК в 10 раз больше предела обнаружения

Синтетические пищевые красители используются для придания цвета пищевым продуктам и напиткам, а также фармацевтическим препаратам. Для улучшения потребительских характеристик наряду с СПК в пищевые продукты производители добавляют консерванты (E202 – сорбат калия, E210 – бензойная кислота, E211 – бензоат натрия), регуляторы кислотности (E300 – аскорбиновая кислота, E330 – лимонная кислота, E331(iii) – цитрат натрия), стабилизаторы (E414 – гуммиарабик, E444 – сахарозы ацетат изобутират, E445 – глицерилабиетат), подсластители (E950 – ацесульфам калия, E951 – аспартам, E 952 – цикламат натрия, E953 – изомальт, E954 – сахарин, E955 – сукралоза); данные сопутствующие компоненты могут оказывать влияние на сорбционно-фотометрическое определение красителей. Исследовано мешающее влияние этих компонентов на сорбционно-фотометрическое определение красителей ТАР, КАР, ЖСЗ, ИНД, СБ, ЗП при pH 1,0 и pH 6,5. Селективность сорбционно-фотометрического определения исследована в бинарных системах объемом 50 мл, содержащих в растворе 0,2 мг красителя и возрастающее количество сопутствующих компонентов от 0,02 до 10 г. Мешающей считалась концентрация компонента, при которой значение функции Гуревича-Кубелки-Мунка сорбента изменялось более чем на  $\pm 5\%$ . Количества сопутствующих компонентов, не мешающих сорбционно-фотометрическому определению красителей, приведены в таблицах 9-16.

Таблица 9 – Концентрации добавок, не мешающие тест-определению красителя желтый «солнечный закат» FCF на SF-ПГМГ (pH 2,0) и SF-ПДДА (pH 3,0)

| Мешающее вещество, г/л | SF-ПГМГ | SF-ПДДА |
|------------------------|---------|---------|
| Аскорбиновая кислота   | 10      | 10      |
| Лимонная кислота       | 12      | 10      |
| Бензойная кислота      | 2       | 1       |
| Глюкоза                | 80      | 80      |
| Цитрат                 | 2       | 0,3     |

Таблица 10 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя желтый «солнечный закат» FCF на SC-ПГМГ, SC-ПДДА и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ

| Мешающее вещество, г/л   | pH  | SC-ПГМГ | pH  | SC-ПДДА | pH  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -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. |     |         |     |         |     |                                      |

Таблица 11 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя тартразин на SC-ПГМГ и SC-ПДДА

| Мешающее вещество, г/л   | pH  | SC-ПГМГ | pH  | SC-ПДДА |
|--------------------------|-----|---------|-----|---------|
| Аскорбиновая кислота     | 1,0 | 60      | 2,0 | 40      |
|                          | 6,5 | 40      | 6,5 | 50      |
| Бензойная кислота        | 1,0 | 4       | 2,0 | 2       |
|                          | 6,5 | 2       | 6,5 | 4       |
| Глюкоза                  | 1,0 | 60      | 2,0 | 40      |
|                          | 6,5 | 20      | 6,5 | 50      |
| Цитрат                   | 1,0 | 15      | 2,0 | 5       |
|                          | 6,5 | 5       | 6,5 | 10      |
| Кофеин                   | 1,0 | 16      | 2,0 | 4       |
|                          | 6,5 | 3       | 6,5 | 8       |
| Этиловый спирт           | 6,5 | 96*     | 6,5 | 96*     |
| *- концентрация в %масс. |     |         |     |         |

Таблица 12 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя кармуазин на SC-ПГМГ и SC-ПДДА

| Мешающее вещество, г/л   | pH  | SC-ПГМГ | pH  | SC-ПДДА |
|--------------------------|-----|---------|-----|---------|
| Аскорбиновая кислота     | 1,0 | 60      | 2,0 | 45      |
|                          | 6,5 | 40      | 6,5 | 50      |
| Бензойная кислота        | 1,0 | 2       | 2,0 | 1       |
|                          | 6,5 | 1       | 6,5 | 2       |
| Глюкоза                  | 1,0 | 50      | 2,0 | 40      |
|                          | 6,5 | 40      | 6,5 | 50      |
| Цитрат                   | 1,0 | 50      | 2,0 | 25      |
|                          | 6,5 | 15      | 6,5 | 30      |
| Кофеин                   | 1,0 | 8       | 2,0 | 2       |
|                          | 6,5 | 2       | 6,5 | 4       |
| Этиловый спирт           | 6,5 | 96*     | 6,5 | 96*     |
| *- концентрация в %масс. |     |         |     |         |

Таблица 13 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя хинолиновый желтый на SC-ПГМГ и SC-ПДДА

| Мешающее вещество, г/л   | pH  | SC-ПГМГ | pH  | SC-ПДДА |
|--------------------------|-----|---------|-----|---------|
| Аскорбиновая кислота     | 1,0 | 20      | 2,0 | 20      |
|                          | 6,5 | 3       | 6,5 | 5       |
| Лимонная кислота         | 1,0 | 30      | 2,0 | -       |
|                          | 6,5 | 2       | 6,5 | -       |
| Бензойная кислота        | 1,0 | 2       | 2,0 | 2       |
|                          | 6,5 | 1       | 6,5 | 1       |
| Глюкоза                  | 1,0 | 100     | 2,0 | 60      |
|                          | 6,5 | 60      | 6,5 | 40      |
| Цитрат                   | 1,0 | 40      | 2,0 | 30      |
|                          | 6,5 | 0,5     | 6,5 | 0,5     |
| Кофеин                   | 1,0 | 0,25    | 2,0 | 2       |
|                          | 6,5 | 3       | 6,5 | 3       |
| Этиловый спирт           | 6,5 | 96*     | 6,5 | 96*     |
| *- концентрация в %масс. |     |         |     |         |

Таблица 14 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя индигокармин на SC-ПГМГ, SC-ПДДА и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ

| Мешающее вещество, г/л   | pH  | SC-ПГМГ | pH  | SC-ПДДА | pH  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ |
|--------------------------|-----|---------|-----|---------|-----|--------------------------------------|
| Аскорбиновая кислота     | 1,0 | 10      | 2,0 | 10      | 1,0 | 80                                   |
|                          | 6,5 | 15      | 6,5 | 15      | 6,5 | 5                                    |
| Лимонная кислота         | 1,0 | 20      | 2,0 | 15      | 1,0 | 20                                   |
|                          | 6,5 | 3       | 6,5 | 5       | 6,5 | 5                                    |
| Бензойная кислота        | 1,0 | 2       | 2,0 | 2       | 1,0 | 2                                    |
|                          | 6,5 | 1       | 6,5 | 1       | 6,5 | 1,5                                  |
| Глюкоза                  | 1,0 | 100     | 2,0 | 90      | 1,0 | 100                                  |
|                          | 6,5 | 30      | 6,5 | 60      | 6,5 | 35                                   |
| Цитрат                   | 1,0 | 20      | 2,0 | 15      | 1,0 | 0,5                                  |
|                          | 6,5 | 3       | 6,5 | 2       | 6,5 | 5                                    |
| Кофеин                   | 1,0 | 0,5     | 2,0 | 0,5     | 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. |     |         |     |         |     |                                      |

Таблица 15 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя синий блестящий FCF на SC-ПГМГ (pH 1,0), SC-ПДДА (pH 2,0) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ (pH 1,0)

| Мешающее вещество, г/л                    | SC-ПГМГ | SC-ПДДА | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ |
|-------------------------------------------|---------|---------|--------------------------------------|
| Аскорбиновая кислота                      | 95      | 80      | 15                                   |
| Бензойная кислота                         | 2       | 2       | 1                                    |
| Глюкоза                                   | 60      | 60      | 30                                   |
| Цитрат                                    | 80      | 15      | 5                                    |
| Кофеин                                    | 6       | 4       | 2                                    |
| Этиловый спирт*                           | 96**    | 96**    | 96**                                 |
| * - pH 6,5;<br>** - концентрация в %масс. |         |         |                                      |

Таблица 16 – Концентрации добавок, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению красителя зеленый прочный FCF на SC-ПГМГ и  $Al_2O_3$ -ПГМГ

| Мешающее вещество, г/л   | pH  | SC-ПГМГ | $Al_2O_3$ -ПГМГ |
|--------------------------|-----|---------|-----------------|
| Аскорбиновая кислота     | 1,0 | 100     | 20              |
| Бензойная кислота        | 1,0 | 5       | 3               |
| Глюкоза                  | 1,0 | 70      | 45              |
| Цитрат                   | 1,0 | 85      | 15              |
| Кофеин                   | 1,0 | 8       | 4               |
| Этиловый спирт           | 6,5 | 96*     | 96*             |
| *- концентрация в %масс. |     |         |                 |

Из таблиц 9-16 видно, что селективность сорбционно-фотометрического определения красителей при их концентрировании из растворов с pH 1,0 была выше, чем из растворов с pH 6,5. Это связано с тем, что используемые добавки и консерванты представляют собой слабые органические кислоты с карбоксильными группами. При pH 1,0 они протонированы и находятся в молекулярной форме, и не извлекаются положительно заряженной поверхностью сорбентов. При pH > 4 происходит депротонизация карбоксильных групп, молекулы консервантов приобретают отрицательный заряд и начинают извлекаться сорбентами, препятствуя сорбции красителей. Таким образом, сорбционно-фотометрическое определение красителей в реальных образцах, содержащих значительные количества различных добавок, целесообразно проводить при pH 1,0. Более низкая селективность определения красителей при их концентрировании из растворов с pH 6,5 кремнеземами, модифицированными ПДДА, чем кремнеземами, модифицированными ПГМГ, связана с тем, что сорбция красителей сорбентом SC-ПДДА происходит только по анионообменному механизму, как и сорбция сопутствующих компонентов.

Разработанные сорбционно-фотометрические методики использованы при определении СПК в реальных образцах. В качестве реальных образцов

использованы газированные (сильногазированные) безалкогольные и слабоалкогольные напитки, желе и карамельные конфеты.

*Методика определения синтетических пищевых красителей в газированных (сильногазированных) безалкогольных напитках с использованием сорбентов на основе кремнеземов и оксида алюминия.* После дегазации к 100 мл образца напитка добавляют HCl до pH 1,0. В градуированную пробирку с притертой пробкой вводили аликвоту подготовленного образца, вносили 0,05 г сорбента SC-ПГМГ, SC-ПДДА или 0,1 г сорбента Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ, добавляли воду до 10 мл. Пробирку закрывают пробкой и перемешивают в течении 10 мин при использовании SC-ПГМГ и SC-ПДДА, 15 мин – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ. Отделяли сорбент от раствора декантацией и переносили во фторопластовую кювету, измеряя коэффициент диффузного отражения на характеристической длине волны определяемого красителя. Содержание СПК находили по градуировочным графикам, построенных в аналогичных условиях.

При определении красителей в желе и карамельных конфетах 1 г исходных веществ растворяли в 50 мл деионизированной воды, добавляли HCl до pH 1,0 и далее поступали, как описано выше.

Результаты определения СПК в газированных (сильногазированных) безалкогольных (слабоалкогольных) напитках, желе и карамельных конфетах приведены в таблицах 17-24. Для подтверждения правильности полученных результатов использовали метод «введено-найдено».

Таблица 17 – Результаты определения красителя желтый «солнечный закат» FCF в напитках, конфетах и желе с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ ( $m_c=0,1$  г,  $V_{p-pa}=10$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                                                                                                                                                                                                                | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л                   | Значение экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                                                                                                                                                                                                               |                                            |               |                                 |                                                            |
| Газированный напиток «Mirinda»*                                                                                                                                                                                                       | $8,9 \pm 0,2$                              | 0<br>9,0      | $8,9 \pm 0,2$<br>$17,5 \pm 0,4$ | 0<br>$8,9 \pm 0,2$                                         |
| Слабоалкогольный газированный напиток Ricky Maker со вкусом апельсина**                                                                                                                                                               | $4,9 \pm 0,4$                              | 0<br>5,0      | $4,8 \pm 0,4$<br>$10,2 \pm 0,2$ | 0<br>$4,9 \pm 0,4$                                         |
| Газированный напиток Fanta со вкусом манго***                                                                                                                                                                                         | $5,9 \pm 0,4$                              | 0<br>6,0      | $5,9 \pm 0,4$<br>$12,5 \pm 0,4$ | 0<br>$5,6 \pm 0,4$                                         |
| Напиток безалкогольный тонизирующий газированный пастеризованный «Gorilla Energy» со вкусом и ароматом персика и абрикоса****                                                                                                         | $9,5 \pm 0,6$                              | 0<br>10,0     | $9,5 \pm 0,6$<br>$19,1 \pm 1,1$ | 0<br>$9,6 \pm 0,7$                                         |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                                                                                                                                                                                       | $1,3 \pm 0,1$                              | 0<br>2,0      | $1,3 \pm 0,1$<br>$3,2 \pm 0,2$  | 0<br>$1,9 \pm 0,1$                                         |
| Желе «Снеговичок» со вкусом персика                                                                                                                                                                                                   | $5,5 \pm 0,5$                              | 0<br>5,0      | $5,5 \pm 0,5$<br>$10,0 \pm 1,0$ | 0<br>$5,5 \pm 0,5$                                         |
| $Al_2O_3$ -ПГМГ                                                                                                                                                                                                                       |                                            |               |                                 |                                                            |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                                                                                                                                                                                       | $1,6 \pm 0,1$                              | 0<br>2,0      | $1,6 \pm 0,1$<br>$3,4 \pm 0,1$  | 0<br>$1,9 \pm 0,1$                                         |
| Сильногазированный напиток «Iron Brue»                                                                                                                                                                                                | $2,2 \pm 0,1$                              | 0<br>2,0      | $2,2 \pm 0,1$<br>$4,3 \pm 0,2$  | 0<br>$1,9 \pm 0,1$                                         |
| * – приведены результаты проб, разбавленных в 10 раз;<br>** – приведены результаты проб, разбавленных в 4 раза;<br>*** – приведены результаты проб, разбавленных в 5 раз;<br>**** – приведены результаты проб, разбавленных в 3 раза; |                                            |               |                                 |                                                            |

Таблица 18 – Результаты определения красителя понсо 4R в напитках, конфетах и желе с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ), SC-ПДДА ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 2,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ ( $m_c=0,1$  г,  $V_{p-pa}=10$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                                          | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л       | Значение экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|---------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                                         |                                            |               |                     |                                                            |
| Аперитив «KV 14»                                                | 1,9±0,1                                    | 0<br>1,0      | 1,9±0,1<br>3,0±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Желе «Снеговичок» со вкусом земляники                           | 8,6±0,7                                    | 0<br>1,0      | 8,6±0,7<br>19,0±0,9 | 0<br>9,6±0,7                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                 | 1,0±0,1                                    | 0<br>2,0      | 1,0±0,1<br>1,9±0,1  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Напиток слабоалкогольный газированный «Шейкерс текила сомбреро» | 1,4±0,1                                    | 0<br>1,0      | 1,4±0,1<br>2,4±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| SC-ПДДА                                                         |                                            |               |                     |                                                            |
| Аперитив «KV 14»                                                | 1,9±0,1                                    | 0<br>1,0      | 1,9±0,1<br>2,9±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                 | 1,3±0,1                                    | 0<br>2,0      | 1,3±0,1<br>2,3±0,2  | 0<br>2,0±0,2                                               |
| Напиток слабоалкогольный газированный «Шейкерс текила сомбреро» | 1,3±0,1                                    | 0<br>1,0      | 1,3±0,1<br>2,3±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| $Al_2O_3$ -ПГМГ                                                 |                                            |               |                     |                                                            |
| Аперитив «KV 14»                                                | 1,8±0,1                                    | 0<br>1,0      | 1,8±0,1<br>2,9±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                 | 1,4±0,1                                    | 0<br>2,0      | 1,4±0,1<br>3,3±0,1  | 0<br>1,9±0,2                                               |
| Напиток слабоалкогольный газированный «Шейкерс текила сомбреро» | 1,4±0,1                                    | 0<br>1,0      | 1,4±0,1<br>2,4±0,4  | 0<br>0,9±0,1                                               |

Таблица 19 – Результаты определения красителя тартразин в напитках и конфетах с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и SC-ПДДА ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 2,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                                                                                | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л       | Значение экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|---------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                                                                               |                                            |               |                     |                                                            |
| Сильногазированный напиток «Mountain dew»                                                             | 4,9±0,2                                    | 0<br>5,0      | 4,9±0,2<br>9,8±0,4  | 0<br>4,9±0,4                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                                                       | 0,6±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,6±0,1<br>1,5±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Напиток слабоалкогольный спиртованный газированный «Nemiroff коктейль со вкусом банана, рома и лайма» | 0,6±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,6±0,04<br>1,6±0,1 | 0<br>1,0±0,1                                               |
| Безалкогольный газированный напиток со вкусом «Сливки»                                                | 0,7±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,7±0,1<br>1,6±0,1  | 0<br>1,0±0,1                                               |
| SC-ПДДА                                                                                               |                                            |               |                     |                                                            |
| Сильногазированный напиток «Mountain dew»                                                             | 4,5±0,2                                    | 0<br>5,0      | 4,5±0,2<br>9,3±0,4  | 0<br>4,8±0,4                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                                                       | 0,5±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,5±0,1<br>1,4±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Напиток слабоалкогольный спиртованный газированный «Nemiroff коктейль со вкусом банана, рома и лайма» | 0,6±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,6±0,04<br>1,6±0,1 | 0<br>1,0±0,1                                               |
| Безалкогольный газированный напиток со вкусом сливки                                                  | 0,7±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,7±0,1<br>1,7±0,1  | 0<br>1,0±0,1                                               |

Таблица 20 – Результаты определения красителя кармуазин в безалкогольных напитках с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и SC-ПДДА ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 2,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                                                                                                        | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л      | Значение экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|--------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                                                                                                       |                                            |               |                    |                                                            |
| Сильногазированный напиток «K-ENERGY RED»                                                                                     | 4,1±0,2                                    | 0<br>4,0      | 4,1±0,2<br>7,9±0,3 | 0<br>3,9±0,3                                               |
| Напиток безалкогольный негазированный пастеризованный с кусочками кокосового желе со вкусом тутти фрутти «Fresh Tutti Frutti» | 1,2±0,2                                    | 0<br>1,0      | 1,2±0,2<br>2,1±0,6 | 0<br>1,0±0,1                                               |
| SC-ПДДА                                                                                                                       |                                            |               |                    |                                                            |
| Сильногазированный напиток «K-ENERGY RED»                                                                                     | 3,9±0,2                                    | 0<br>4,0      | 3,9±0,2<br>7,8±0,3 | 0<br>3,9±0,3                                               |
| Напиток безалкогольный негазированный пастеризованный с кусочками кокосового желе со вкусом тутти фрутти «Fresh Tutti Frutti» | 1,1±0,1                                    | 0<br>1,0      | 1,1±0,1<br>2,1±0,6 | 0<br>1,0±0,1                                               |

Таблица 21 – Результаты определения красителя хинолиновый желтый с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0, pH 2,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и SC-ПДДА в безалкогольном напитке ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 2,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                                       | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л      | Значения экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|--------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                                      |                                            |               |                    |                                                            |
| Напиток безалкогольный Ильинские лимонады «Слива-Жимолость»* | 1,3±0,1                                    | 0<br>1,5      | 1,3±0,1<br>2,8±0,2 | 0<br>1,4±0,2                                               |
| SC-ПДДА                                                      |                                            |               |                    |                                                            |
| Напиток безалкогольный Ильинские лимонады «Слива-Жимолость»* | 1,3±0,4                                    | 0<br>1,5      | 1,3±0,1<br>2,7±0,4 | 0<br>1,5±0,2                                               |
| * – приведены результаты проб, разбавленных в 6 раз          |                                            |               |                    |                                                            |

Таблица 22 – Результаты определения красителя индигокармин в пищевом продукте с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ), SC-ПДДА ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 2,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ ( $m_c=0,1$  г,  $V_{p-pa}=10$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                        | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л      | Значение экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|--------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                       |                                            |               |                    |                                                            |
| Смеси для окрашивания «Красители в таблетках» | 3,0±0,3                                    | 0<br>3,0      | 3,0±0,3<br>5,9±0,4 | 0<br>3,0±0,3                                               |
| SC-ПДДА                                       |                                            |               |                    |                                                            |
| Смеси для окрашивания «Красители в таблетках» | 3,1±0,3                                    | 0<br>3,0      | 3,1±0,3<br>6,0±0,4 | 0<br>3,0±0,3                                               |
| $Al_2O_3$ -ПГМГ                               |                                            |               |                    |                                                            |
| Смеси для окрашивания «Красители в таблетках» | 3,0±0,3                                    | 0<br>3,0      | 3,0±0,3<br>6,2±0,4 | 0<br>3,0±0,2                                               |

Таблица 23 – Результаты определения красителя синий блестящий FCF в напитках, конфетах и желе с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ), SC-ПДДА ( $m_c=0,05$  г,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 2,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ ( $m_c=0,1$  г,  $V_{p-pa}=10$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                            | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л       | Значение экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|---------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                           |                                            |               |                     |                                                            |
| Сильногазированный напиток «Хайп. Голубая лагуна» | 1,6±0,1                                    | 0<br>2,0      | 1,6±0,1<br>3,4±0,2  | 0<br>1,8±0,2                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                   | 0,6±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,6±0,1<br>1,5±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Джин «Старый континент голубой (ежевичный)»       | 0,8±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,8±0,1<br>1,8±0,2  | 0<br>1,0±0,1                                               |
| Желе «Сладкая прививка»                           | 5,3±0,9                                    | 0<br>5,0      | 5,3±0,9<br>10,2±1,0 | 0<br>4,9±0,6                                               |
| SC-ПДДА                                           |                                            |               |                     |                                                            |
| Сильногазированный напиток «Хайп. Голубая лагуна» | 1,5±0,1                                    | 0<br>2,0      | 1,5±0,1<br>3,4±0,2  | 0<br>1,9±0,2                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                   | 0,5±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,5±0,1<br>1,4±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Джин «Старый континент голубой (ежевичный)»       | 0,9±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,9±0,1<br>1,9±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Желе «Сладкая прививка»                           | 5,2±0,9                                    | 0<br>5,0      | 5,2±0,9<br>10,0±1,0 | 0<br>4,9±0,6                                               |
| $Al_2O_3$ -ПГМГ                                   |                                            |               |                     |                                                            |
| Сильногазированный напиток «Хайп. Голубая лагуна» | 1,8±0,1                                    | 0<br>2,0      | 1,8±0,1<br>3,7±0,2  | 0<br>1,9±0,2                                               |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                   | 0,6±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,6±0,1<br>1,5±0,2  | 0<br>0,9±0,1                                               |
| Джин «Старый континент голубой (ежевичный)»       | 0,9±0,1                                    | 0<br>1,0      | 0,9±0,1<br>1,8±0,2  | 0<br>1,0±0,1                                               |
| Желе «Сладкая прививка»                           | 5,5±0,9                                    | 0<br>5,0      | 5,5±0,9<br>10,4±1,0 | 0<br>5,0±0,7                                               |

Таблица 24 – Результаты определения красителя зеленый прочный FCF в безалкогольном напитке с использованием SC-ПГМГ ( $m_c=0,05$ ,  $V_{p-pa}=5$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ) и  $Al_2O_3$ -ПГМГ ( $m_c=0,1$  г,  $V_{p-pa}=10$  мл, pH 1,0,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Объект                                      | Результаты анализа пробы без добавки, мг/л | Введено, мг/л | Найдено, мг/л                  | Значение экспериментально найденной величины добавки, мг/л |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                     |                                            |               |                                |                                                            |
| Модельный раствор на основе напитка «Тоник» | $0,7 \pm 0,2$                              | 0,7<br>1,0    | $0,7 \pm 0,2$<br>$1,6 \pm 0,2$ | $0,7 \pm 0,2$<br>$1,6 \pm 0,2$                             |
| $Al_2O_3$ -ПГМГ                             |                                            |               |                                |                                                            |
| Модельный раствор на основе напитка «Тоник» | $0,7 \pm 0,1$                              | 0,7<br>1,0    | $0,7 \pm 0,1$<br>$1,7 \pm 0,1$ | $0,7 \pm 0,1$<br>$1,7 \pm 0,1$                             |

Как следует из данных, приведенных в таблицах 17-24, разработанные методики сорбционно-фотометрического определения СПК позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты, а природа неорганического оксида не оказывает существенного влияния на получаемые результаты.

#### 4.2 Определение синтетических пищевых красителей в варианте цветовых шкал

Окрашивание поверхности сорбционных материалов SC-ПГМГ, SC-ПДДА, SF-ПГМГ и  $Al_2O_3$ -ПГМГ в процессе сорбции СПК положено в основу их тест-определения в варианте цветовых шкал и индикаторных трубок.

*Методика тест-определения.* Приготовление эталонной шкалы проводили по методике построения градуировочных графиков для определения синтетических пищевых красителей сорбционно-фотометрическим методом (раздел 4.1).

После декантирования раствора, сорбенты переносили в ячейки фторопластовой пластины последовательно с увеличением концентрации СПК. В ячейку отдельной пластины помещали сорбент с неизвестной концентрацией красителя, визуально подбирали соответствие окраски сорбента с сорбированным красителем с неизвестной концентрацией окраске сорбента в контрольной пластине путём перемещения вдоль эталонной шкалы.

Тест-шкала для определения красителей с использованием сорбентов SF-ПГМГ и SF-ПДДА представляли собой пластиковые подложки длиной 6 см и шириной 1 см. На подложках закрепляли сорбент массой 0,03 г. Для построения цветовой шкалы в ряд мерных стаканчиков помещали растворы красителя объемом 10 мл с концентрациями от 1,0 до 100,0 мг/л и добавляли HCl до pH 2,0 для сорбента SF-ПГМГ, и до pH 3,0 для сорбента SF-ПДДА. Тест-полоски помещали в мерные стаканчики с растворами и выдерживали 10 минут, после чего вынимали их и располагали по мере увеличения концентрации красителя (с увеличением интенсивности окраски).

Растворы исследуемых реальных образцов готовили следующим образом: 10 мл каждого образца перемешивали в течение 30 минут (для проведения дегазации растворов), добавляли раствор 1M HCl до pH 2,0 для сорбента SF-ПГМГ, и до pH 3,0 для сорбента SF-ПДДА. В мерные стаканчики помещали 10 мл растворов исследуемых образцов, после чего туда погружали тест-полоски. Время контакта фаз составляло 10 минут. Неизвестную концентрацию красителей в пробе определяли, перемещая тест-полоску образца вдоль цветовой шкалы.

На рисунках 57-64 приведены фотографии цветowych шкал на основе SC-ПГМГ, SC-ПДДА, SF-ПГМГ, SF-ПДДА и  $Al_2O_3$ -ПГМГ для визуального определения красителей.

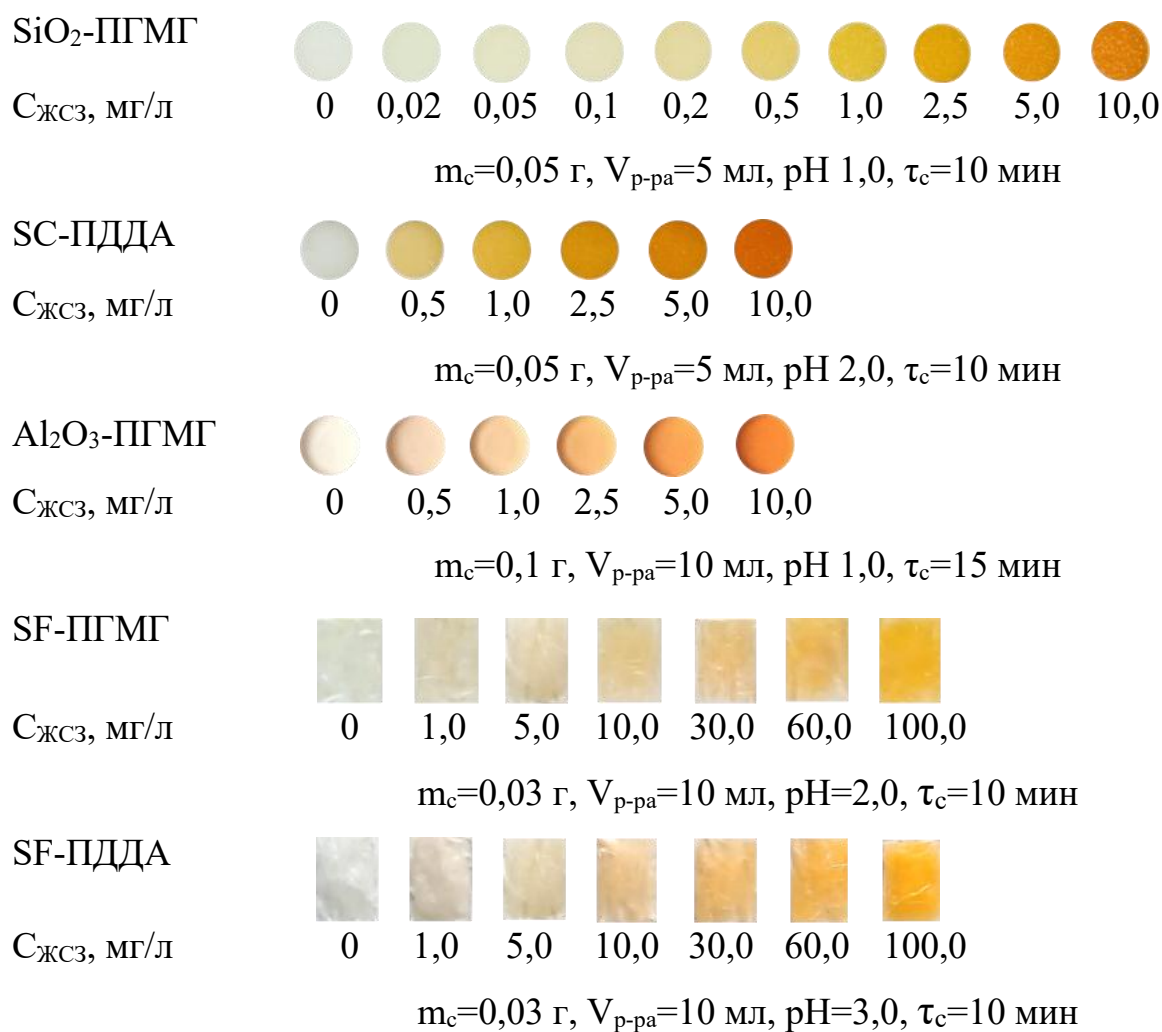


Рисунок 57 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя желтый «солнечный закат» FCF

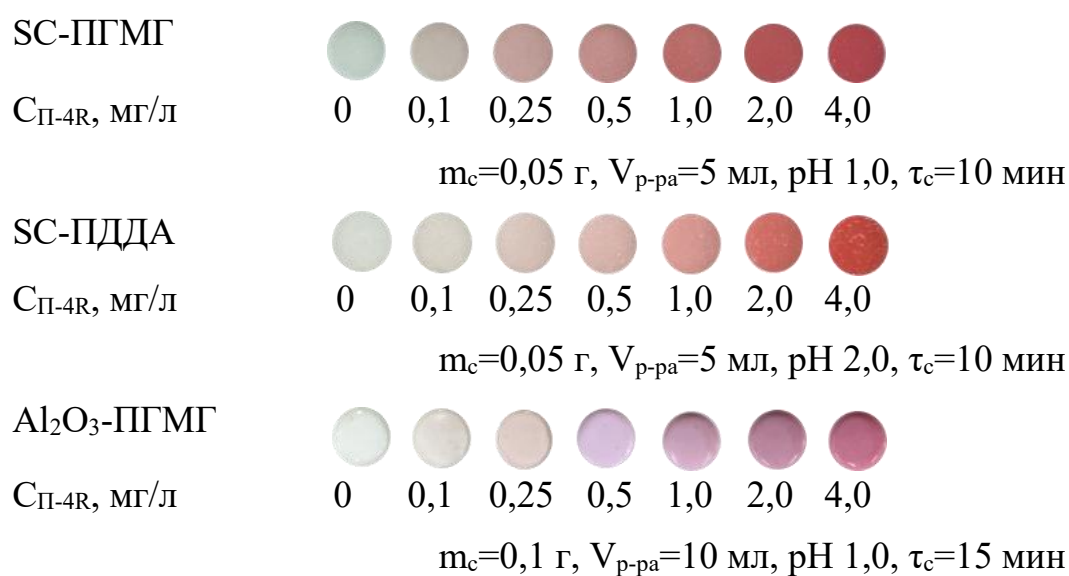


Рисунок 58 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя понсо-4R

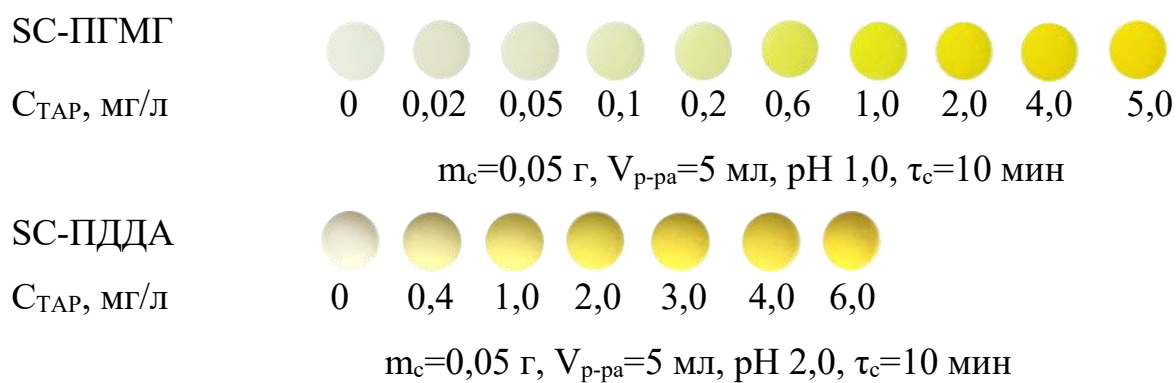


Рисунок 59 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя тартазин

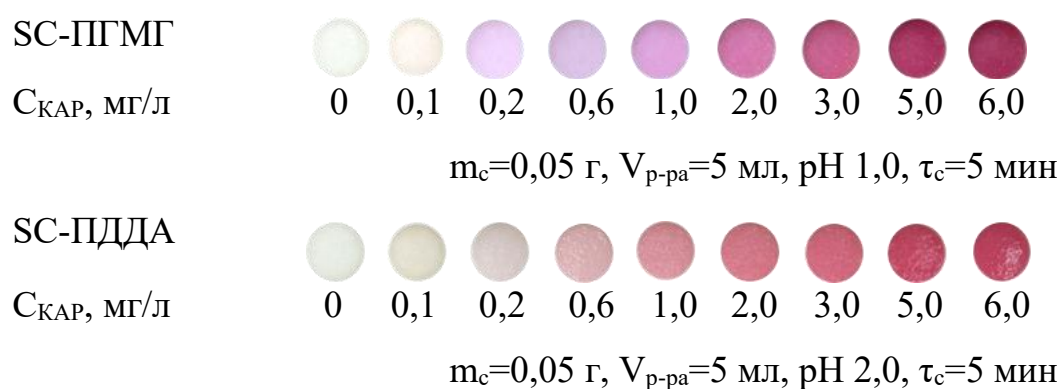


Рисунок 60 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя кармуазин

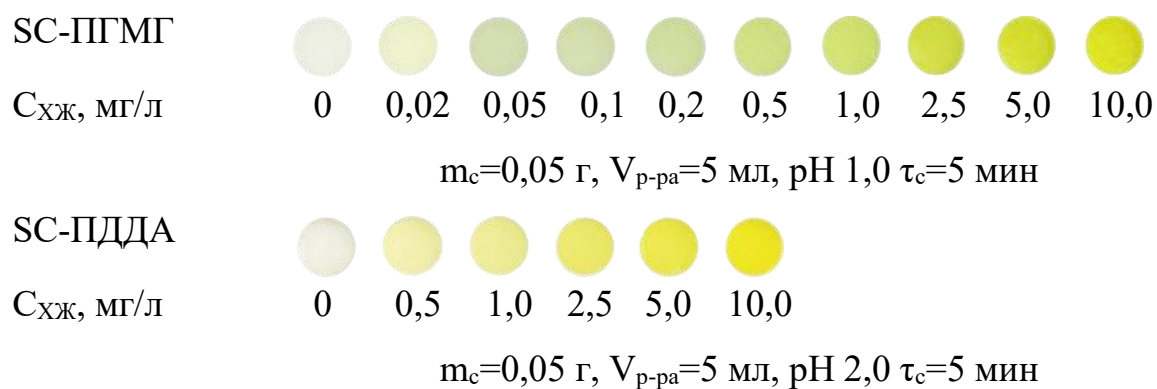


Рисунок 61 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя хинолиновый желтый

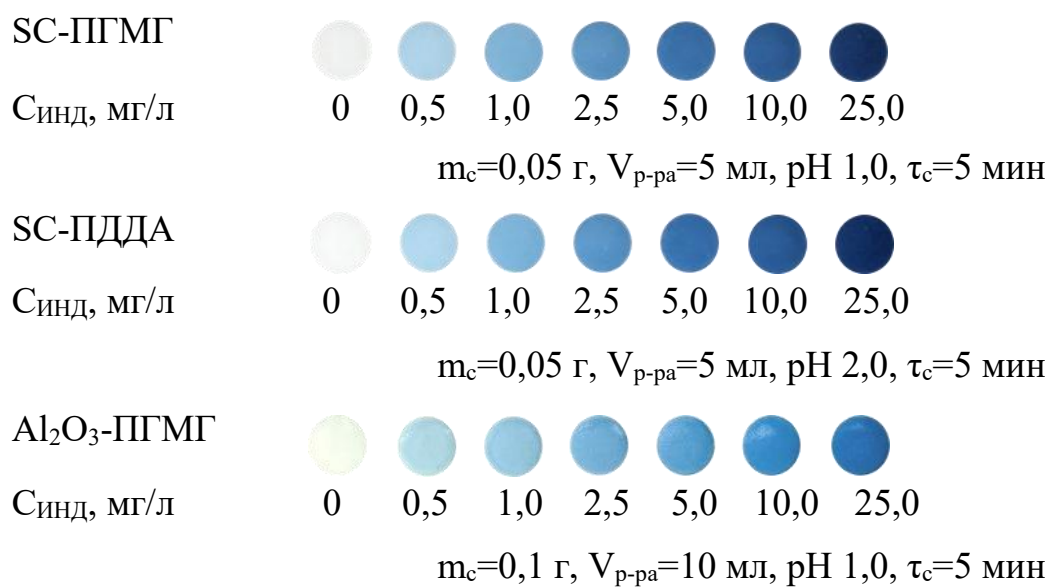


Рисунок 62 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя индигокармин

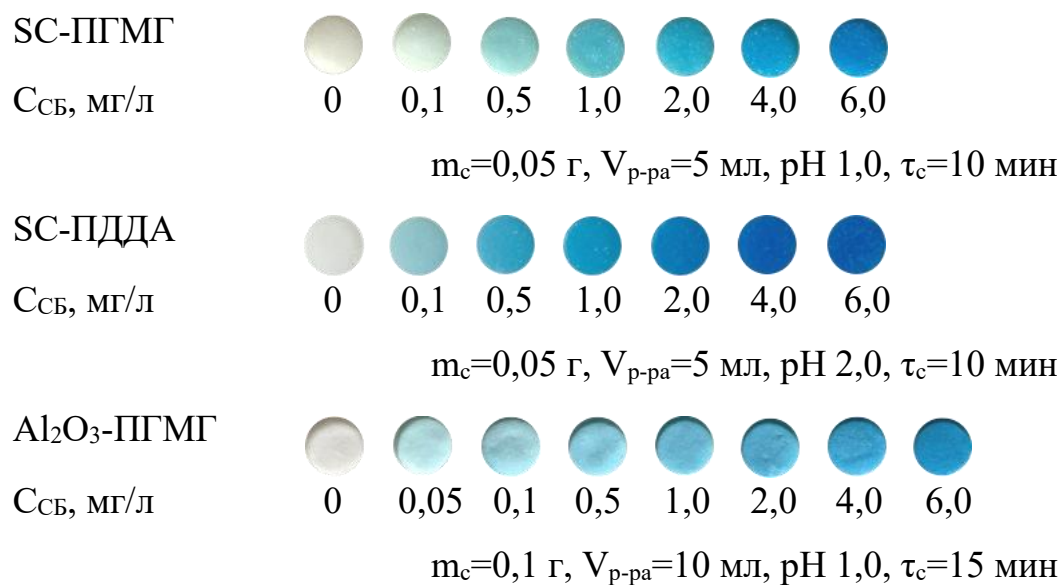


Рисунок 63 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя синий блестящий FCF

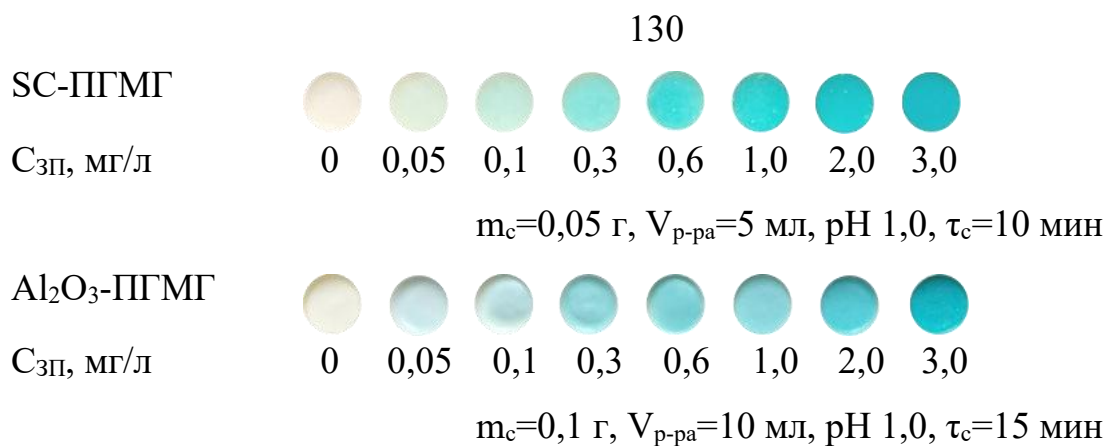


Рисунок 64 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения красителя зеленый прочный FCF

Селективность визуального определения синтетических пищевых красителей с использованием соответствующих сорбентов и цветowych шкал, разработанных на основе данных сорбционно-фотометрического определения красителей, эквивалентна селективности сорбционно-фотометрического метода.

Предложенные тест-шкалы использованы при определении красителей в безалкогольных и алкогольных напитках, конфетах и желе (таблицы 25-33).

Таблица 25 – Результаты визуального тест-определения красителя желтый «солнечный закат» FCF в напитках и конфетах с использованием SF-ПГМГ и SF-ПДДА (n=20, P=0,95)

| Образец                                              | С, мг/л                                                                                                  |                                                                                                          |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                      | SF-ПГМГ                                                                                                  | SF-ПДДА                                                                                                  |
| Газированный напиток «Mirinda»                       | 100,0 (60,0-100,0)  | 100,0 (60,0-100,0)  |
| Слабоалкогольный газированный напиток Ricky Maker    | 20,0 (10,0-30,0)    | 20,0 (10,0-30,0)    |
| Газированный напиток Fanta со вкусом манго           | 20,0 (10,0-30,0)    | 20,0 (10,0-30,0)    |
| Напиток безалкогольный газированный «Gorilla Energy» | 30,0 (10,0-60,0)    | 30,0 (10,0-60,0)    |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                      | 7,0 (5,0-10,0)      | 9,0 (5,0-10,0)      |

Таблица 26 – Результаты визуального тест-определения красителя желтый «солнечный закат» FCF с использованием SC-ПГМГ и  $Al_2O_3$ -ПГМГ в напитках, конфетах и желе (n=10, P=0,95)

| Образец                                                                                                                                                                                                                                         | C, мг/л         |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| SC-ПГМГ                                                                                                                                                                                                                                         |                 |                                                                                      |
| Газированный напиток «Mirinda»*                                                                                                                                                                                                                 | 10,0 (5,0-10,0) |   |
| Слабоалкогольный газированный напиток Ricky Maker**                                                                                                                                                                                             | 5,0 (5,0-10,0)  |   |
| Газированный напиток Fanta со вкусом манго***                                                                                                                                                                                                   | 5,0 (5,0-10,0)  |   |
| Напиток безалкогольный газированный «Gorilla Energy»****                                                                                                                                                                                        | 10,0 (5,0-10,0) |   |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                                                                                                                                                                                                 | 1,0 (0,5-2,5)   |   |
| Желе «Снеговичок» со вкусом персика                                                                                                                                                                                                             | 5,0 (5,0-10,0)  |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ                                                                                                                                                                                                            |                 |                                                                                      |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                                                                                                                                                                                                 | 1,0 (0,5-2,5)   |   |
| Сильногазированный напиток «Iron Brue»                                                                                                                                                                                                          | 2,0 (1,0-2,5)   |  |
| <p>* – приведены результаты проб, разбавленных в 10 раз;<br/>** – приведены результаты проб, разбавленных в 4 раза;<br/>*** – приведены результаты проб, разбавленных в 5 раз;<br/>**** – приведены результаты проб, разбавленных в 3 раза.</p> |                 |                                                                                      |

Таблица 27 – Результаты визуального тест-определения красителя понсо 4R с использованием SC-ПГМГ, SC-ПДДА и  $Al_2O_3$ -ПГМГ в напитках и конфетах (n=10, P=0,95)

| Образец                                                         | С, мг/л                                                                                              |                                                                                                        |                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                 | SC-ПГМГ                                                                                              | SC-ПДДА                                                                                                | $Al_2O_3$ -ПГМГ                                                                                        |
| Аперитив «KV 14»                                                | 2,0 (1,0-4,0)<br> | 2,0 (1,0-4,0)<br> | 2,0 (1,0-4,0)<br> |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                 | 1,0 (0,5–2,0)<br> | 1,0 (0,5–2,0)<br> | 1,0 (0,5-2,0)<br> |
| Напиток слабоалкогольный газированный «Шейкерс текила сомбреро» | 1,0 (0,5-2,0)<br> | 1,0 (0,5-2,0)<br> | 1,0 (0,5-2,0)<br> |

Таблица 28 – Результаты визуального тест-определения красителя тартразин с использованием SC-ПГМГ и SC-ПДДА в напитках и конфетах (n=10, P=0,95)

| Образец                                                                                               | С, мг/л                                                                                              |                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                       | SC-ПГМГ                                                                                              | SC-ПДДА                                                                                              |
| Сильногазированный напиток «Mountain dew»                                                             | 5,0 (4,0-5,0)<br> | 5,0 (4,0-6,0)<br> |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                                                                       | 0,5 (0,2-0,6)<br> | 0,5 (0,4-1,0)<br> |
| Напиток слабоалкогольный спиртованный газированный «Nemiroff Коктейль со вкусом банана, рома и лайма» | 1,0 (0,6-2,0)<br> | 1,0 (0,4-2,0)<br> |
| Безалкогольный газированный напиток со вкусом сливки                                                  | 1,0 (0,6-2,0)<br> | 1,0 (0,4-2,0)<br> |

Таблица 29 – Результаты визуального тест-определения красителя кармуазин с использованием SC-ПГМГ и SC-ПДДА в безалкогольных напитках (n=10, P=0,95)

| Образец                                                                           | С, мг/л                                                                                                |                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                   | SC-ПГМГ                                                                                                | SC-ПДДА                                                                                                |
| Сильногазированный напиток «K-ENERGY RED»                                         | 3,0 (2,0-5,0)<br> | 3,0 (2,0-5,0)<br> |
| Напиток безалкогольный негазированный со вкусом тутти фрутти «Fresh Tutti Frutti» | 1,0 (0,6-2,0)<br> | 1,0 (0,6-2,0)<br> |

Таблица 30 – Результаты визуального тест-определения красителя хинолиновый желтый с использованием SC-ПГМГ и SC-ПДДА в безалкогольном напитке (n=10, P=0,95)

| Образец                                                                                   | С, мг/л                                                                                                |                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                           | SC-ПГМГ                                                                                                | SC-ПДДА                                                                                                |
| Напиток безалкогольный сильногазированный Ильинские лимонады со вкусом «Слива-Жимолость»* | 1,0 (0,5-2,5)<br> | 1,0 (0,5-2,5)<br> |
| * – приведены результаты проб, разбавленных в 6 раз                                       |                                                                                                        |                                                                                                        |

Таблица 31 – Результаты визуального тест-определения красителя индигокармин с использованием SC-ПГМГ, SC-ПДДА и  $Al_2O_3$ -ПГМГ в пищевых продуктах (n=10, P=0,95)

| Образец                                       | С, мг/л                                                                                            |                                                                                                      |                                                                                                      |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                               | SC-ПГМГ                                                                                            | SC-ПДДА                                                                                              | $Al_2O_3$ -ПГМГ                                                                                      |
| Смеси для окрашивания «Красители в таблетках» | 3,0 (2,5-5,0)<br> | 3,0 (2,5-5,0)<br> | 3,0 (2,5-5,0)<br> |

Таблица 32 – Результаты визуального тест-определения красителя синий блестящий FCF с использованием SC-ПГМГ, SC-ПДДА и  $Al_2O_3$ -ПГМГ в напитках, конфетах и желе (n=10, P=0,95)

| Образец                                           | С, мг/л                                                                                              |                                                                                                        |                                                                                                        |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                   | SC-ПГМГ                                                                                              | SC-ПДДА                                                                                                | $Al_2O_3$ -ПГМГ                                                                                        |
| Карамель леденцовая «Монпансье»                   | 0,5 (0,1-1,0)<br>   | 0,5 (0,1-1,0)<br>   | 0,5 (0,1-1,0)<br>   |
| Сильногазированный напиток «Хайп. Голубая лагуна» | 2,0 (1,0-4,0)<br> | 2,0 (1,0-4,0)<br> | 2,0 (1,0-4,0)<br> |
| СБ Джин «Старый континент голубой (ежевичный)»    | 1,0 (0,5-2,0)<br> | 1,0 (0,5-2,0)<br> | 1,0 (0,5-2,0)<br> |
| Желе «Сладкая прививка»                           | 5,0 (4,0-6,0)<br> | 5,0 (4,0-6,0)<br> | 5,0 (4,0-6,0)<br> |

Таблица 33 – Результаты визуального тест-определения красителя зеленый прочный FCF с использованием SC-ПГМГ и  $Al_2O_3$ -ПГМГ в безалкогольном напитке (n=10, P=0,95)

| Образец                                     | С, мг/л                                                                                                |                                                                                                        |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                             | SC-ПГМГ                                                                                                | $Al_2O_3$ -ПГМГ                                                                                        |
| Модельный раствор на основе напитка «Тоник» | 1,0 (0,6-2,0)<br> | 1,0 (0,6-2,0)<br> |

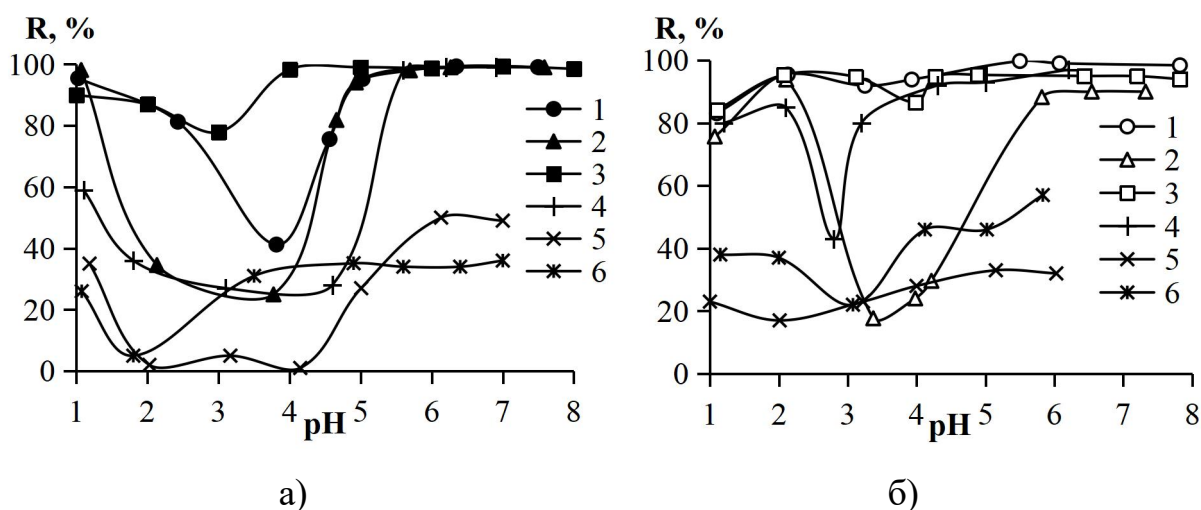
### **4.3 Разделение и определение красителей в смесях**

#### **4.3.1 Разделение синтетических и натуральных красителей в статическом режиме**

Для получения необходимого цветового оттенка пищевых продуктов применяют синтетические пищевые красители индивидуально или в комбинации с другими синтетическими или натуральными красителями.

В качестве натуральных пищевых красителей желтого и оранжевого цвета также используются природные красители: кармин,  $\beta$ -каротин и куркумин, которые не содержат в своем составе отрицательно заряженных карбоксильных или сульфо-групп и анионнообменными сорбентами не извлекаются. На рисунке 65 приведены зависимости степени извлечения наиболее часто используемых синтетических и натуральных красителей на сорбентах SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА (б). Природные красители не являются водорастворимыми, поэтому в пищевой промышленности их применяют в смеси с эмульгаторами или солюбилизаторами. Образующиеся в водном растворе мицеллы с природными красителями извлекаются сорбентами SC-ПГМГ при  $pH > 4,0$  и в данной области  $pH$  степени извлечения  $\beta$ -каротина и куркумина наибольшие.

При обработке водно-этанольными растворами сорбента SC-ПГМГ с сорбированными ЖСЗ,  $\beta$ -каротина и куркумина последние десорбируются с поверхности в отличие от синтетического красителя желтый «солнечный закат», который остается на поверхности в неизменном виде (рисунок 66).



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

Рисунок 65 – Зависимость степени извлечения красителей желтый «солнечный закат» FCF (1), тартразин (2), хинолиновый желтый (3), кармин (4),  $\beta$ -каротин (5) и куркумин (6) сорбентами SC-ПГМГ (а) и SC-ПДДА (б) от pH



1 – ЖСЗ; 2 –  $\beta$ -каротин; 3 – куркумин

Рисунок 66 – SC-ПГМГ после сорбции синтетического и натуральных красителей (а) и после десорбции водно-этанольными растворами (б)

Как видно из рисунка 67, обработка спиртовым раствором приводит к десорбции  $\beta$ -каротина с поверхности кремнеземной ткани SF-ПДДА, в то время как краситель желтый «солнечный закат» FCF остается эффективно закрепленным на поверхности сорбента.



1 –  $\beta$ -каротин; 2 –  $\beta$ -каротин; 3 – ЖСЗ

Рисунок 67 – SF-ПДДА после сорбции натуральных и синтетического красителей (а) и после десорбции водно-этанольными растворами (б)

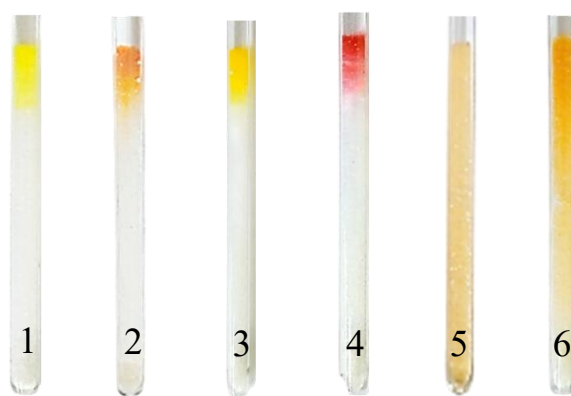
Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании других природных красителей, например куркумина. Поэтому с использованием данных сорбентов можно проводить отделение синтетического красителя желтый «солнечный закат» FCF от натуральных пищевых красителей желтой окраски  $\beta$ -каротина и куркумина за счет варьирования кислотности среды и дополнительной обработки водно-этанольными растворами.

### 4.3.2 Разделение синтетических и натуральных красителей в динамическом режиме

Разделение красителей основано на их строении – натуральные красители (β-каротин, кармин, куркумин) в отличие от синтетических красителей (ТАР, ЖСЗ, ХЖ) не имеют в структуре сульфогрупп, но содержат гидроксигруппы в различном количестве.

В процессе сорбции красителей ТАР, ЖСЗ, ХЖ,  $\beta$ -каротина, куркумина и кармина при рН 1,0 в динамических условиях сорбент SC-ПГМГ окрашивается в цвета, характерные для данных красителей в водных растворах (рисунок 68). Следует отметить различие в длине окрашенной зоны сорбента в случае кармина,  $\beta$ -каротина и куркумина. Длина окрашенной зоны сорбента в миниколонке в случае сорбции кармина небольшая и соответствует длине окрашенной зоны в случае сорбции синтетических пищевых красителей ТАР, ЖСЗ, ХЖ, что может свидетельствовать о достаточно сильном взаимодействии молекул кармина с поверхностью сорбента. В случае сорбции  $\beta$ -каротина и куркумина окраска сорбента наблюдается по всей его длине в колонке, что обуславливает слабое

взаимодействие молекул исследуемых натуральных красителей с поверхностью сорбента. Существенные различия в сорбционной способности натурального красителя кармина от других натуральных красителей  $\beta$ -каротина и куркумина может быть связано с наличием в молекуле кармина большого количества гидроксогрупп, часть из которых диссоциирована, что обеспечивает их взаимодействие с протонированными аминогруппами полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема.



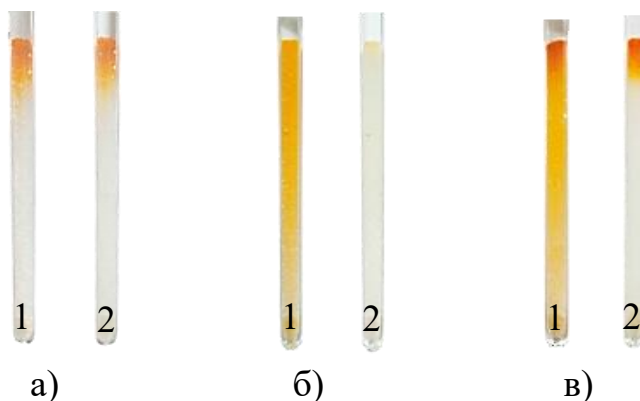
1 – ХЖ; 2 – ЖСЗ; 3 – ТАР; 4 – Кармин; 5 –  $\beta$ -каротин; 6 – Куркумин

$C_{ХЖ, ЖСЗ, ТАР, Кармин} = 1$  мг/л,  $C_{\beta\text{-каротин}} = 5$  мг/л,  $C_{Куркумин} = 50$  мг/л, pH 1,0,

$m_c = 0,1$  г,  $V_{p-pa} = 10$  мл,  $v_{\text{потока}} = 1$  мл/мин

Рисунок 68 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования синтетических и натуральных красителей

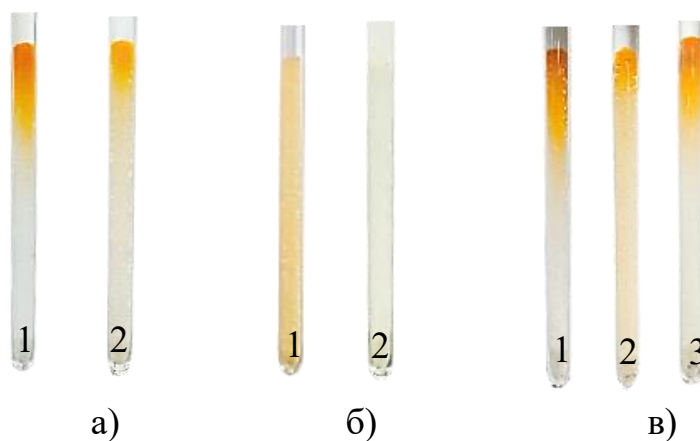
Пропускание через миниколонку раствора 96 %-ного этилового спирта приводит к десорбции  $\beta$ -каротина с поверхности SC-ПГМГ, в то время как краситель желтый «солнечный закат» FCF остается эффективно закрепленным на поверхности сорбента (рисунок 69).



$C_{\beta\text{-каротин}}=6$  мг/л,  $C_{\text{ЖСЗ}}=2$  мг/л, pH 6,5,  $m_c=0,1$  г,  $V_{\text{р-ра}}=10$  мл,  $v_{\text{потока}}=1$  мл/мин

Рисунок 69 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования (1) ЖСЗ (а),  $\beta$ -каротина (б), смеси красителей (в) и их десорбции этиловым спиртом (2)

При концентрировании ЖСЗ в миниколонке, заполненной SC-ПГМГ, при pH 6,5 и 1,0 наблюдается существенное отличие длины окрашенной зоны сорбента (рисунки 69 а и 70 а); это связано с тем, что часть молекул красителя в сильноокислой среде находится в молекулярной форме. Избавиться от влияния кислотности среды возможно в результате пропускания дистиллированной воды через индикаторную трубку, заполненную сорбентом, перед проведением десорбции красителя раствором этанола (рисунок 70 в).



$C_{\beta\text{-каротин}}=6$  мг/л,  $C_{\text{ЖСЗ}}=2$  мг/л, pH 1,0,  $V_{\text{р-ра}}=10$  мл,  $v_{\text{потока}}=1$  мл/мин

Рисунок 70 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования (1) ЖСЗ (а),  $\beta$ -каротина (б), смеси красителей (в) и их десорбции этиловым спиртом (2) с предварительным промыванием водой (3)

В качестве десорбирующих растворов были применены 96 %-ный этанол, растворы спирта с кислотами и хлоридом натрия в различных соотношениях, фосфатный буферный раствор, растворы кислот объемом 1-10 мл (таблица 34).

Таблица 34 – Результаты десорбции натуральных и синтетических красителей с поверхности сорбентов в миниколонках

| Элюент                                                        | Краситель | R <sub>десорбции</sub> , V <sub>элюента</sub> |              |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|--------------|
|                                                               |           | SC-ПГМГ                                       | SC-ПДДА      |
| Этанол 96%                                                    | ХЖ        | 0 %, 5 мл                                     | 0 %, 5 мл    |
|                                                               | ЖСЗ       | 0 %, 5 мл                                     | 0 %, 5 мл    |
|                                                               | ТАР       | 0 %, 5 мл                                     | 0 %, 5 мл    |
|                                                               | Кармин    | 0 %, 5 мл                                     | 0 %, 5 мл    |
|                                                               | Куркумин  | 95 %, 5 мл                                    | 100 %, 5 мл  |
|                                                               | β-каротин | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
| Этанол, pH 1,0                                                | ХЖ        | 100 %, 5 мл                                   | 98 %, 5 мл   |
|                                                               | ЖСЗ       | 100 %, 5 мл                                   | 98 %, 5 мл   |
|                                                               | ТАР       | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 10 мл |
|                                                               | Кармин    | 10 %, 10 мл                                   | 0 %, 10 мл*  |
|                                                               | Куркумин  | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
|                                                               | β-каротин | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
| Этанол:NaCl<br>10 г/л = 1:1                                   | ХЖ        | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 3 мл  |
|                                                               | ЖСЗ       | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 3 мл  |
|                                                               | ТАР       | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 10 мл |
|                                                               | Кармин    | 50 %, 10 мл                                   | 90 %, 10 мл  |
|                                                               | Куркумин  | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
|                                                               | β-каротин | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
| 0,25 М HCl                                                    | ХЖ        | 0 %, 10 мл *                                  | 100 %, 10 мл |
|                                                               | ЖСЗ       | 0 %, 10 мл *                                  | 100 %, 10 мл |
|                                                               | ТАР       | 0 %, 10 мл *                                  | 100 %, 10 мл |
|                                                               | Кармин    | 0 %, 10 мл *                                  | 0 %, 10 мл   |
|                                                               | Куркумин  | 90 %, 10 мл                                   | 90 %, 10 мл  |
|                                                               | β-каротин | 90 %, 10 мл                                   | 90 %, 10 мл  |
| 1 М HNO <sub>3</sub>                                          | ХЖ        | 99 %, 10 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
|                                                               | ЖСЗ       | 99 %, 10 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
|                                                               | ТАР       | 99 %, 10 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
|                                                               | Кармин    | 98 %, 10 мл                                   | 98 %, 10 мл  |
|                                                               | Куркумин  | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
|                                                               | β-каротин | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 5 мл  |
| * - в колонке наблюдается увеличение окрашенной зоны сорбента |           |                                               |              |

Наибольшее различие в десорбции синтетических и пищевых красителей наблюдается при использовании в качестве элюента этанола. В этом случае достигается количественная десорбция куркумина и  $\beta$ -каротина, в то время как остальные красители эффективно удерживаются на поверхности обоих сорбентов, окрашенная зона не размывается.

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

Различие в степени десорбции натуральных и синтетических пищевых красителей положено в основу сорбционного разделения и последующего их определения с использованием кремнеземов иммобилизованных полиаминами.

Напитки и продукты питания помимо синтетических пищевых красителей содержат различные пищевые добавки, в том числе и натуральные красители. Исследована возможность разделения и определения красителей желтый «солнечный закат» и  $\beta$ -каротина.

Введение добавок мешающих веществ с концентрациями в диапазоне 1 – 40 г/л (модельный раствор 1) приводит к размытию окрашенной зоны сорбента в индикаторных трубках при pH 5,0, как показано на рисунке 71.

При введении добавок с концентрациями в диапазоне 0,15 – 10 г/л (модельный раствор 2) при pH 1,0 длина окрашенной зоны сорбента в индикаторных трубках в процессе концентрирования красителей и десорбции этиловым спиртом сохраняется относительно длины окрашенной зоны сорбента в случае индивидуального красителя ЖСЗ (рисунок 72).

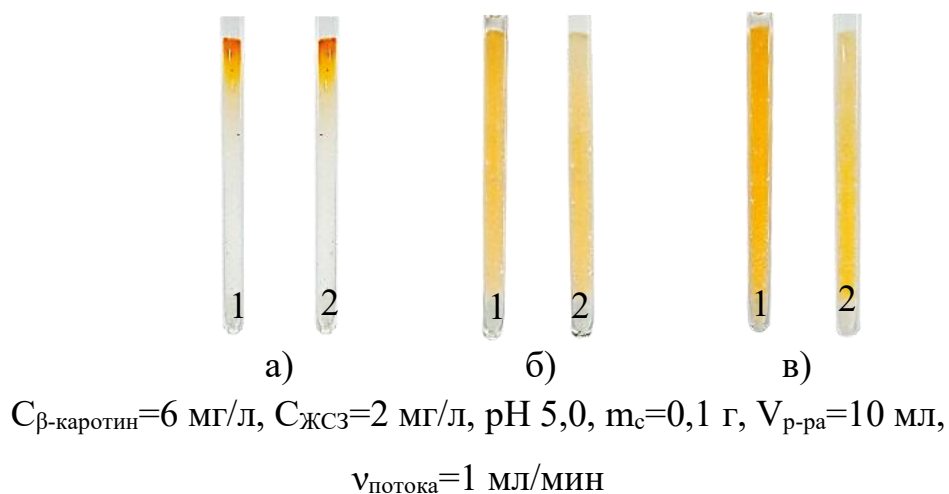


Рисунок 71 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования (1) ЖСЗ (а), модельного раствора ЖСЗ (б), модельного раствора смеси красителей (в) и их десорбции этиловым спиртом (2)

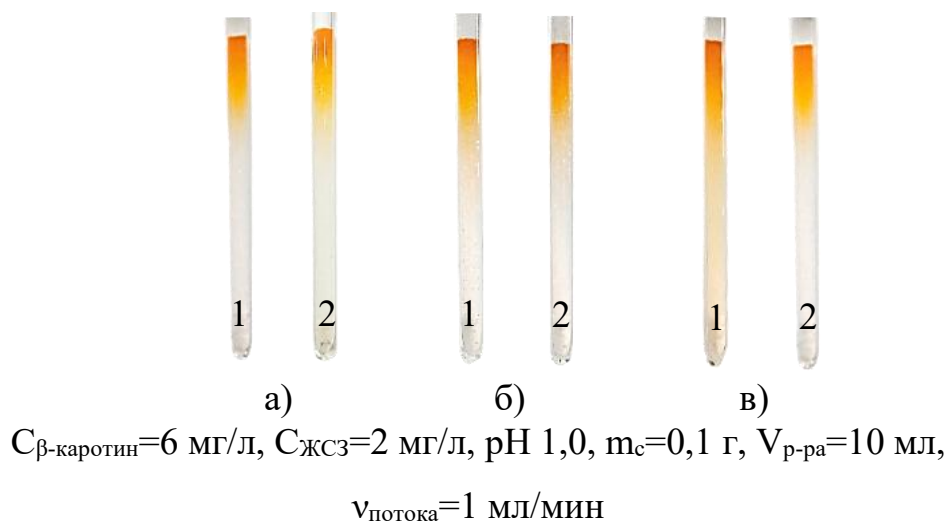


Рисунок 72 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования (1) ЖСЗ (а), модельного раствора ЖСЗ (б), модельного раствора смеси красителей (в) и их десорбции этиловым спиртом (2)

Концентрации добавок, не мешающие разделению красителей ЖСЗ и  $\beta$ -каротин, приведены в таблице 35.

Таблица 35 – Концентрации добавок, не мешающие разделению красителей желтого «солнечного заката» FCF и  $\beta$ -каротина

| Мешающие вещества, г/л | Модельный раствор 1 | Модельный раствор 2 |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| Цитрат калия           | 5                   | 1                   |
| Аскорбиновая кислота   | 10                  | 10                  |
| Лимонная кислота       | 10                  | 1                   |
| Бензойная кислота      | 1                   | 0,15                |
| Глюкоза                | 40                  | 1                   |

Разделение синтетических и натуральных красителей в реальных образцах и их дальнейшее определение проводили при pH 2,0 с использованием адсорбента SC-ПДДА. Выделение ХЖ и  $\beta$ -каротина, ЖСЗ и куркумина проводили в индикаторных трубках путем пропускания 96%-ного этанола. Концентрацию хинолинового желтого и желтого «солнечного заката» FCF определяли в фазе сорбента по калибровочному уравнению (таблица 8), а концентрацию  $\beta$ -каротина и куркумина определяли спектрофотометрически в десорбирующем растворе с использованием калибровочных уравнений  $\Delta A = 0,041 \cdot C_{\beta\text{-каротин}}$  ( $R^2 = 0,997$ ) и  $\Delta A = 0,074 \cdot C_{\text{Куркумин}}$  ( $R^2 = 0,997$ ), соответственно.

Отделение синтетических красителей хинолинового желтого или тартразина от природного красителя кармина осуществляли путем десорбции синтетических красителей с поверхности адсорбента SC-ПДДА 0,25 М HCl. Концентрацию хинолинового желтого и тартразина определяли спектрометрически в десорбирующем растворе с использованием калибровочных уравнений  $\Delta A = 0,030 \cdot C_{\text{ХЖ}}$  ( $R^2 = 0,999$ ) и  $\Delta A = 0,021 \cdot C_{\text{ТАР}}$  ( $R^2 = 0,999$ ) соответственно.

Кармин прочно адсорбировался поверхностью адсорбента SC-ПДДА и не десорбировался разбавленными растворами соляной кислоты. Кроме того, не было обнаружено линейной зависимости между длиной окрашенной зоны адсорбента в колонке и содержанием кармина. Поэтому, для определения содержания кармина адсорбент извлекали из колонки, перемешивали,

переносили в кювету из фторопласта, измеряли коэффициент диффузного отражения при длине волны 430 нм и рассчитывали содержание кармина, используя калибровочное уравнение  $\Delta F(R) = 0,888 \cdot C_{\text{Кармин}}$  ( $R^2 = 0,998$ ). Диапазон обнаруживаемого содержания кармина составлял 0,2 – 10,0 мг/л.

Методика разделения и последующего определения синтетических и натуральных красителей с использованием миниколонки была использована для определения содержания хинолинового желтого и каротина в напитке "Веселое время"; тартразина и кармина в желе "Кантри"; инолинового желтого и кармина в напитке "Торнадо"; желтого «солнечного заката» и куркумина в модельном растворе на основе напитка "Тоник "Аян". Для разделения смеси хинолинового желтого и каротина, желтого «солнечного заката» и куркумина в миниколонке использовался 96%-ный этанол. Натуральный краситель десорбируется, а синтетический краситель остается на поверхности сорбента. Для смеси синтетического красителя тартразина и кармина через миниколонку пропускали 0,25 М HCl. В этом случае десорбируется синтетический краситель тартразин, а природный краситель - кармин – остается на поверхности сорбента. Результаты определения представлены в таблице 36.

Точность полученных результатов была подтверждена методом «введено-найдено». Как видно из результатов, представленных в таблице 36, разработанные методы характеризуются высокой точностью и воспроизводимостью.

Таблица 36 – 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 «Merry time» | ХЖ            |                 | $\beta$ -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             | $19,8 \pm 0,9$  |

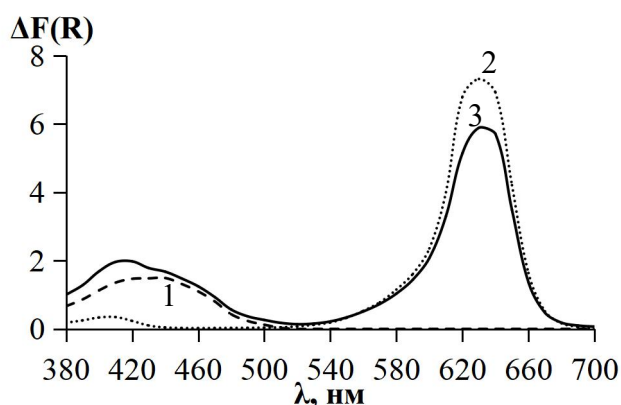
#### 4.3.3 Разделение и определение содержания синтетических красителей в смеси в динамическом режиме

Наиболее распространёнными для создания зеленого и синего оттенков при окрашивании напитков и пищевых продуктов являются смеси красителей синего блестящего FCF с тартразином и синего блестящего FCF с индигокармином соответственно.

Исследована возможность сорбционного концентрирования и разделения синтетических пищевых красителей при совместном присутствии с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином (SC-ПГМГ), с последующим их определением непосредственно в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения. Поверхность сорбента SC-ПГМГ за счет протонированных гуанидиновых групп имеет положительный заряд. Поэтому извлечение синтетических пищевых красителей синего блестящего

FCF, тартразина и индигокармина, имеющих в своем составе отрицательно заряженные сульфогруппы, происходит по анионообменному механизму.

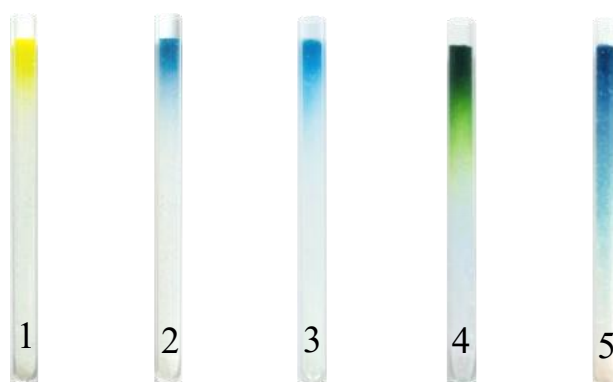
При взаимодействии SC-ПГМГ с растворами, содержащими синтетические пищевые красители, поверхность сорбента окрашивается в цвет красителя. Сопоставление спектров поглощения красителей в растворе со спектрами диффузного отражения на поверхности свидетельствует о сохранении хромофорных свойств и подтверждает нековалентный характер взаимодействия красителей с поверхностью сорбента (рисунок 73).



$C=0,01$  г/л, pH 1,0,  $m_c=0,1$  г,  $V_{p-ра}=10$  мл,  $v_{потока}=1$  мл/мин

Рисунок 73 – Спектры диффузного отражения красителей тартазин (1), синий блестящий FCF (2) и их смеси (3) на поверхности SC-ПГМГ

При пропускании раствора с pH 1,0, содержащего красители (ТАР, ИНД, СБ) и их смеси (СБ и ТАР, СБ и ИНД), через миниколонку, заполненную 0,1 г сорбента SC-ПГМГ, верхний слой сорбента окрашивается в соответствующий цвет красителя и их смеси (рисунок 74). Динамическое концентрирование в миниколонках проводили со скоростью потока 1 мл/мин.



1 – ТАР; 2 – ИНД; 3 – СБ; 4 – СБ+ТАР; 5 – СБ+ИНД

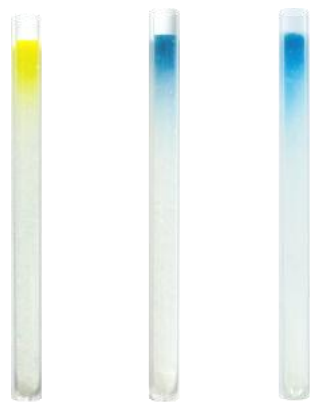
$C_{\text{СПК}}=1$  мг/л,  $m_c=0,1$  г,  $V_{\text{р-ра}}=10$  мл,  $\text{pH } 1,0$ ,  $v_{\text{потока}}=1$  мл/мин

Рисунок 74 – Фотографии миниколонок, заполненных SC-ПГМГ, после концентрирования красителей и их смесей

В качестве десорбирующих растворов были применены 96 % этанол, растворы спирта с кислотами ( $\text{pH } 1,0$ ), растворы кислот объемом 1-10 мл. Значительное различие в десорбции синтетических пищевых красителей наблюдается при использовании в качестве элюента 0,5 М  $\text{HCl}$  (таблица 37). В данном случае достигается количественная десорбция тартразина и индигокармина, в то время как синий блестящий FCF эффективно удерживается на поверхности сорбента SC-ПГМГ.

При  $\text{pH } 1,0$  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.

Таблица 37 – Результаты десорбции синтетических красителей с поверхности сорбентов в миниколонках

| Элюент                 | СПК | R <sub>десорбции</sub> , V <sub>элюента</sub> |              | Фотографии миниколонок                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------|-----|-----------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                        |     | SC-ПГМГ                                       | SC-ПДДА      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Этанол 96%             | ТАР | 0 %, 5 мл                                     | 0 %, 5 мл    | <div> <div>ТАР      ИНД      СБ</div>  <div>Элюирование, 0,5 М HCl</div> <div>↓</div> <div>ТАР      ИНД      СБ</div>  </div> |
|                        | ИНД | 0 %, 5 мл                                     | 0 %, 5 мл    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 0 %, 5 мл                                     | 0 %, 5 мл    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Этанол pH 1,0          | ТАР | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | ИНД | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 80 %, 10 мл                                   | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 0,25 М HCl             | ТАР | 0 %, 10 мл                                    | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | ИНД | 0 %, 10 мл                                    | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 0 %, 10 мл                                    | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 0,5 М HCl              | ТАР | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | ИНД | 100 %, 10 мл                                  | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 0 %, 10 мл                                    | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 0,75 М HCl             | ТАР | 100 %, 8 мл                                   | 100 %, 8 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | ИНД | 100 %, 5 мл                                   | 100 %, 8 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 0 %, 10 мл*                                   | 100 %, 8 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 1 М HCl                | ТАР | 99 %, 1 мл                                    | 100 %, 5 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | ИНД | 99 %, 1 мл                                    | 100 %, 5 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 0 %, 5 мл*                                    | 100 %, 5 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 0,5 М HNO <sub>3</sub> | ТАР | 90 %, 10 мл                                   | 40 %, 10 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | ИНД | 70 %, 10 мл                                   | 40 %, 10 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 0 %, 10 мл*                                   | 30 %, 10 мл  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 1 М HNO <sub>3</sub>   | ТАР | 100 %, 4 мл                                   | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | ИНД | 100 %, 7 мл                                   | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                        | СБ  | 80 %, 10 мл                                   | 100 %, 10 мл |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

\* — в колонке наблюдается увеличение окрашенной зоны сорбента

*Разделение синтетических пищевых красителей тартразина и синего блестящего FCF в динамическом режиме с использованием сорбента с различным размером частиц.* Коммерческие кремнеземы содержат различные фракции частиц в достаточно широком диапазоне. Для изучения влияния размеров частиц на динамическое разделение красителей тартразина (ТАР) и синего блестящего (СБ) коммерческие препараты кремнезема марки Силохром С-120 были просеяны через сита и разделены по фракциям. Для исследований отобраны фракции с размером частиц 0,071 мм и 0,094 мм, поверхность которых модифицировали ПГМГ по методике, описанной в разделе 2.3.1. Полученные сорбенты SC-ПГМГ-0,071 и SC-ПГМГ-0,094 массой 0,1 г помещали в стеклянные миниколонки с внутренним диаметром 3 мм высотой 10 см (высота слоя сорбента в колонке 35 мм). Через миниколонки пропускали раствор смеси красителей объемом 10 мл с их концентрацией 0,25, 0,5 и 1,0 мг/л при pH 1,0, затем через колонку пропускали 0,25 М, 0,5 М или 0,75 М HCl с заданной скоростью потока раствора 1 мл/мин. Регистрировали протекание процесса разделения красителей визуально и с фотофиксацией через каждый мл прошедшего через миниколонку раствора.

На рисунках 75 и 76 приведены фотографии миниколонок в процессе динамического разделения смеси ТАР и СБ после их концентрирования при из растворов, содержащих их эквимольные концентрации (1:1) 0,25, 0,5 и 1,0 мг/л. В качестве элюента использовали 0,5 М HCl. Как видно из рисунков, в процессе пропускания первых 2 – 3 мл раствора 0,5 М HCl наблюдается достаточно четкое разделение красителей. Дальнейшее увеличение объема пропускаемого элюента приводит к полному разделению красителей и увеличению длины окрашенной зоны сорбента в колонке. Длина окрашенной зоны красителя СБ значительно меньше и увеличивается не столь сильно, как у красителя ТАР, что свидетельствует о более сильном взаимодействии молекул красителя СБ с поверхностью аминированного кремнезема. Пропускание через миниколонку 10 мл элюента не позволило добиться

полной десорбции красителя ТАР. Количественная десорбция красителя ТАР с поверхности сорбента достигается при пропускании 20 мл 0,5 М HCl (рисунки 75 и 76) при его исходной концентрации 0,25 и 0,5 мг/л. Для количественной десорбции красителя ТАР с его исходной концентрацией 1,0 мг/л лучше пропускать 30 мл элюента.

При проведении сорбции красителей из растворов с их концентрацией от 0,25 до 1,0 мг/л длина окрашенной зоны сорбента в миниколонке практически не зависит от исходной концентрации красителя. При разделении красителей с использованием 0,5 М HCl в качестве элюента наблюдается пропорциональное увеличение длины окрашенной зоны, соответствующей каждому красителю, с увеличением количества прошедшего элюента, но длина окрашенной зоны не зависит от исходной концентрации красителя, однако возрастает интенсивность окрашенной зоны красителя в миниколонке пропорционально увеличению его содержания (рисунки 75 и 76).

Для сорбентов с размером частиц 0,094 мм и 0,071 мм наблюдаются аналогичные зависимости по влиянию исходной концентрации красителей и объема пропускаемого элюента на разделение красителей СБ и ТАР. Следует отметить, что уменьшение размера частиц сорбента с 0,094 мм до 0,071 мм приводит к уменьшению длины окрашенной зоны сорбента в колонке, соответствующей каждому красителю, формированию более четкой нижней границы окрашенной зоны для сорбента с размером частиц 0,071 мм (рисунок 76). При использовании сорбента с размером частиц 0,094 мм (рисунок 75), нижняя граница окрашенной зоны более размыта по сравнению с окраской нижней границы на сорбенте с размером частиц 0,071 мм.

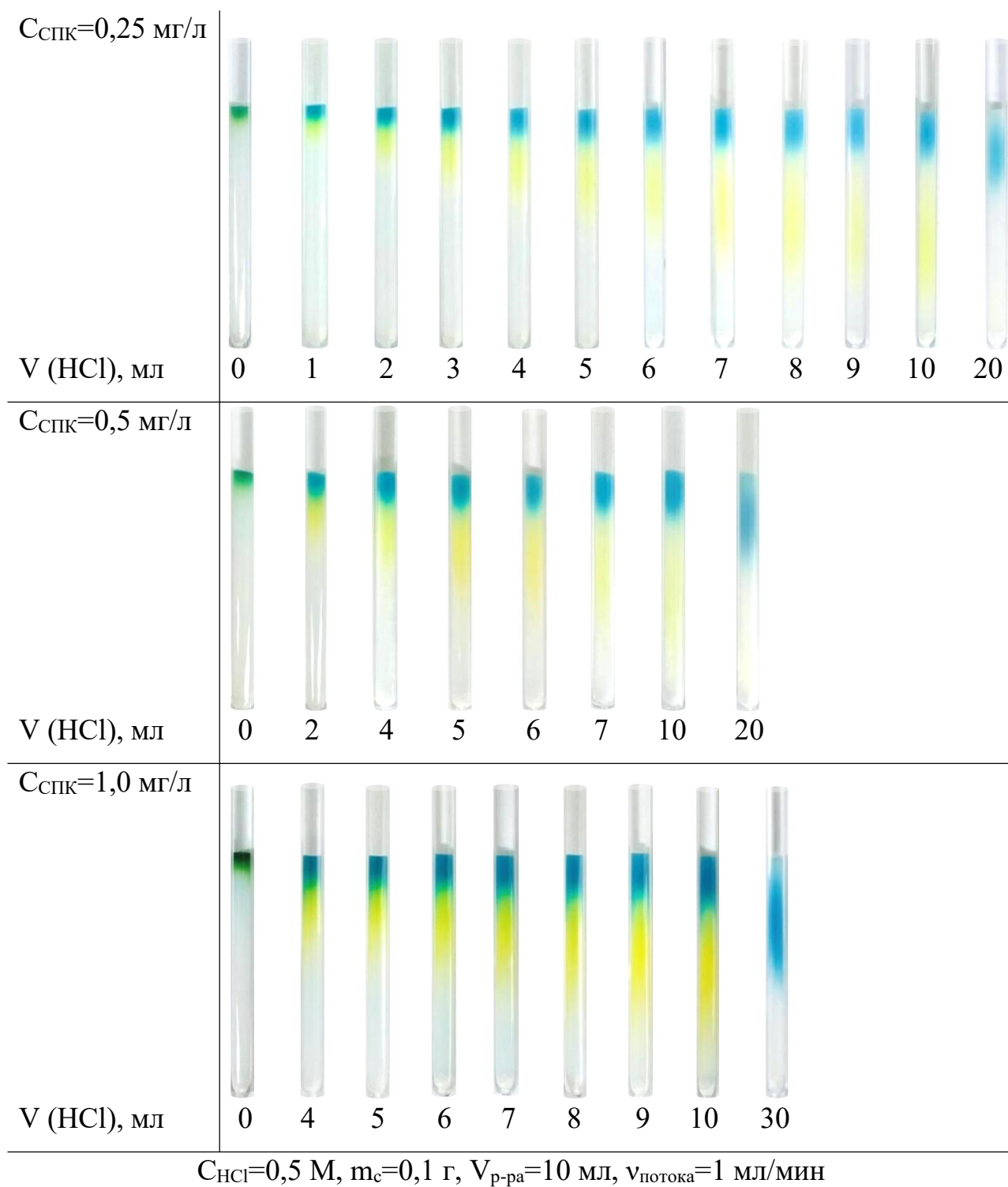


Рисунок 75 – Разделение смеси красителей тартразина и синего блестящего FCF с использованием миниколонки, заполненной SC-ПГМГ-0,094

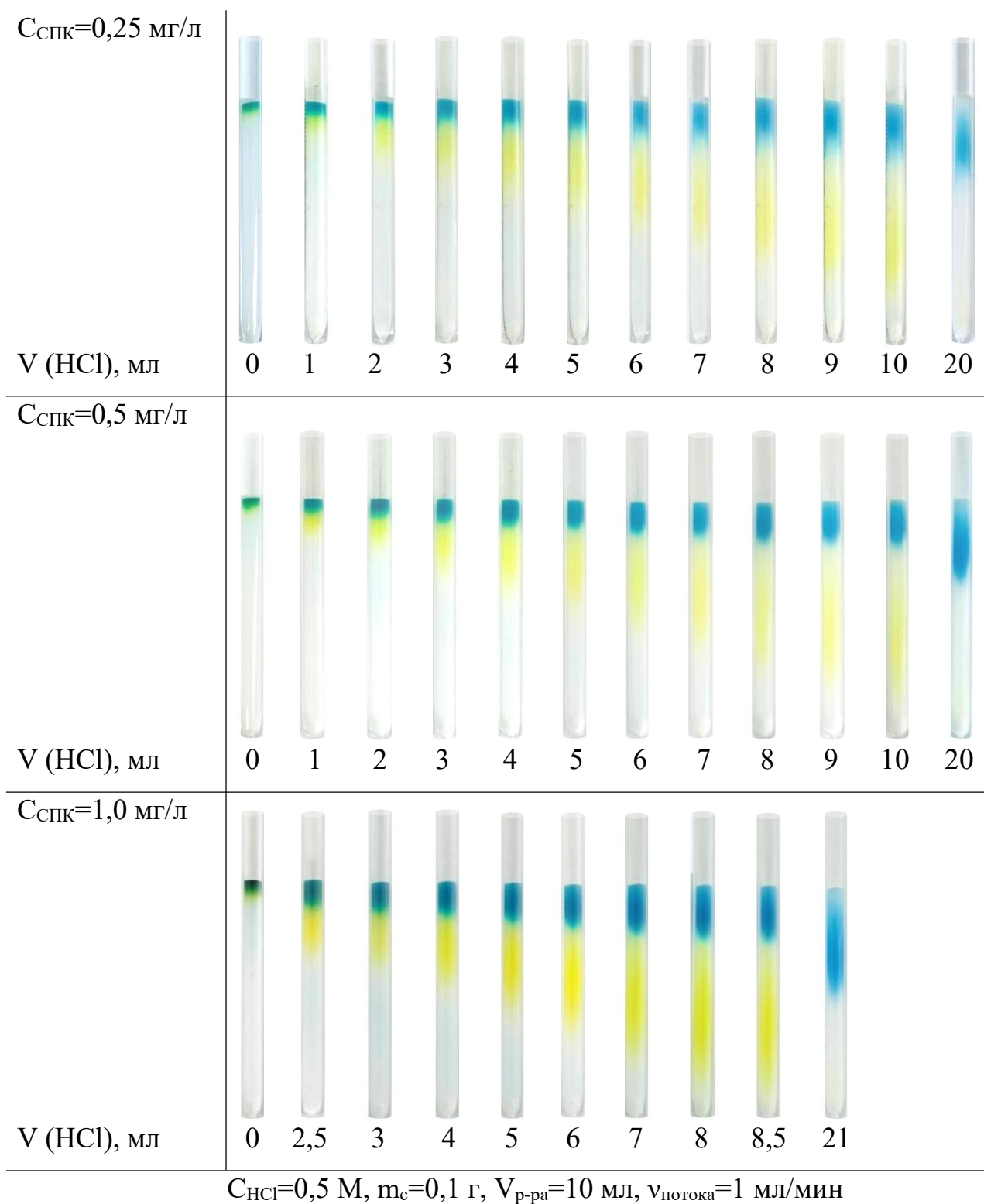


Рисунок 76 – Разделение смеси красителей тартразина и синего блестящего FCF с использованием миниколонки, заполненной SC-ПГМГ-0,071

Для исследования влияния концентрации элюента на разделение красителей СБ и ТАР использовали сорбент с размером частиц 0,071 мм. Использовали концентрацию 0,25 М, 0,5 М и 0,75 М HCl. Растворы элюента пропускали со скоростью 1 мл/мин через колонку, на которой предварительно сконцентрированы красители СБ и ТАР из растворов с их концентрацией 0,5 мг/л (1:1).

При разделении красителей ТАР и СБ с использованием 0,25 М HCl не достигается четкого разделения двух окрашенных зон даже при пропускании 20 мл элюента (рисунок 77), но видно слабое синее окрашивание сорбента в колонке, которое возможно связано с элюированием примесей в красителе СБ.

При увеличении концентрации элюента HCl до 0,5 М наблюдается разделение первоначальной окрашенной зоны на жёлтую и синюю при пропускании через миниколонку 2-3 мл элюента. Количественная десорбция красителя ТАР достигается при пропускании 20 мл 0,5 М HCl. Дальнейшее увеличение концентрации элюента до 0,75 М позволило достичь разделения исходной окрашенной зоны на две уже при пропускании 1 мл элюента, а количественную десорбцию красителя ТАР наблюдали при пропускании 7-8 мл 0,75 М HCl (рисунок 77).

Влияние исходной концентрации красителей ТАР и СБ (1:1) в смеси 0,25, 0,5 и 1,0 мг/л на их разделение с использованием сорбента с размером частиц 0,071 мм и элюентом – 0,75 М HCl приведено на рисунке 76. Количественная десорбция красителя ТАР 0,75 М HCl достигается при пропускании 9-10 мл раствора элюента и практически не зависит от исходной концентрации красителей. Длина окрашенной зоны увеличивается при увеличении объема пропускаемого элюента и не зависит от концентрации красителей. С увеличением концентрации красителей наблюдается увеличение интенсивности окраски зоны сорбента в миниколонке (рисунок 78). При использовании 0,75 М HCl затрачивается в два раза меньший объем элюента, по сравнению с использованием 0,5 М HCl.

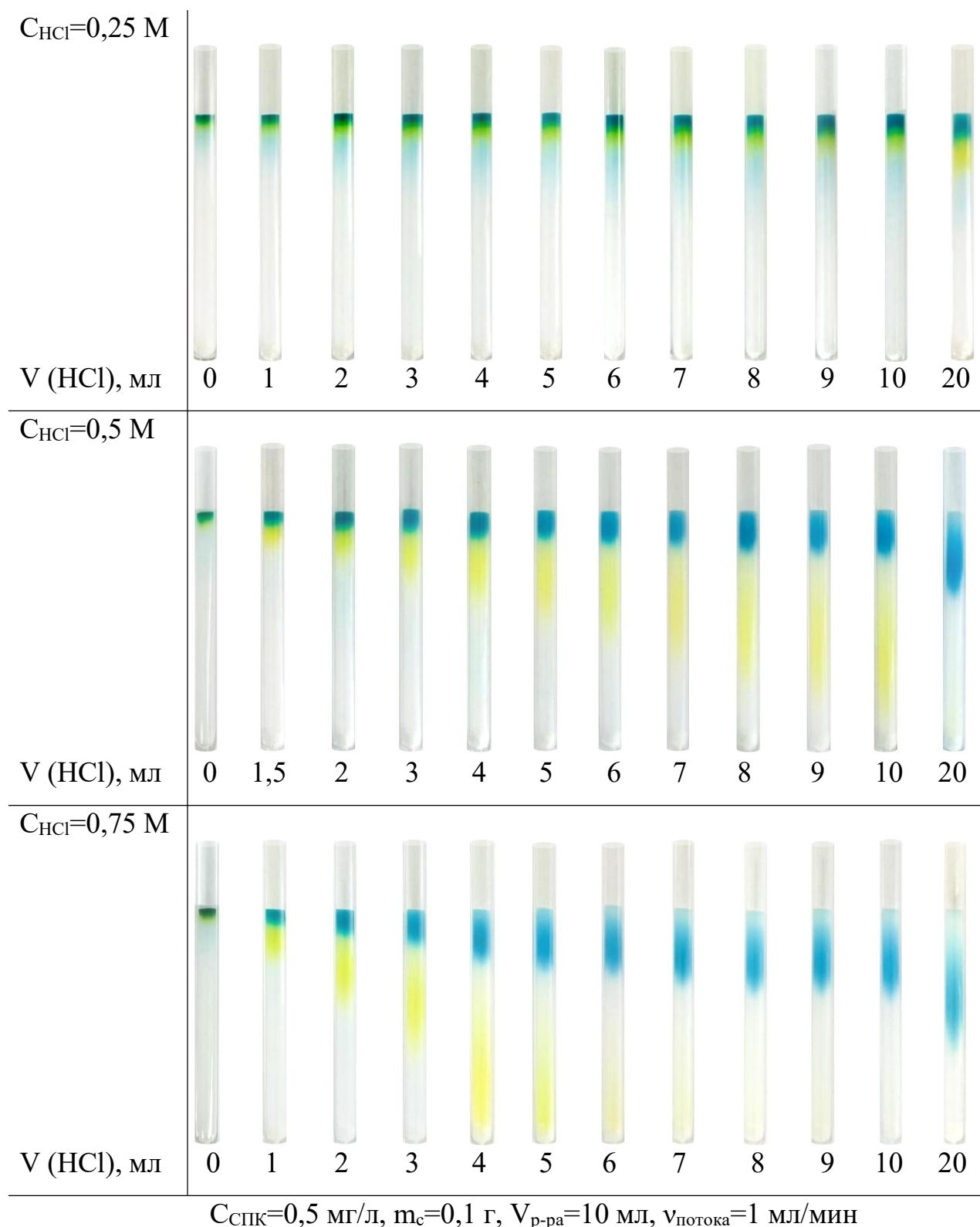


Рисунок 77 – Разделение смеси красителей тартразина и синего блестящего FCF с использованием миниколонки, заполненной SC-ПГМГ-0,071

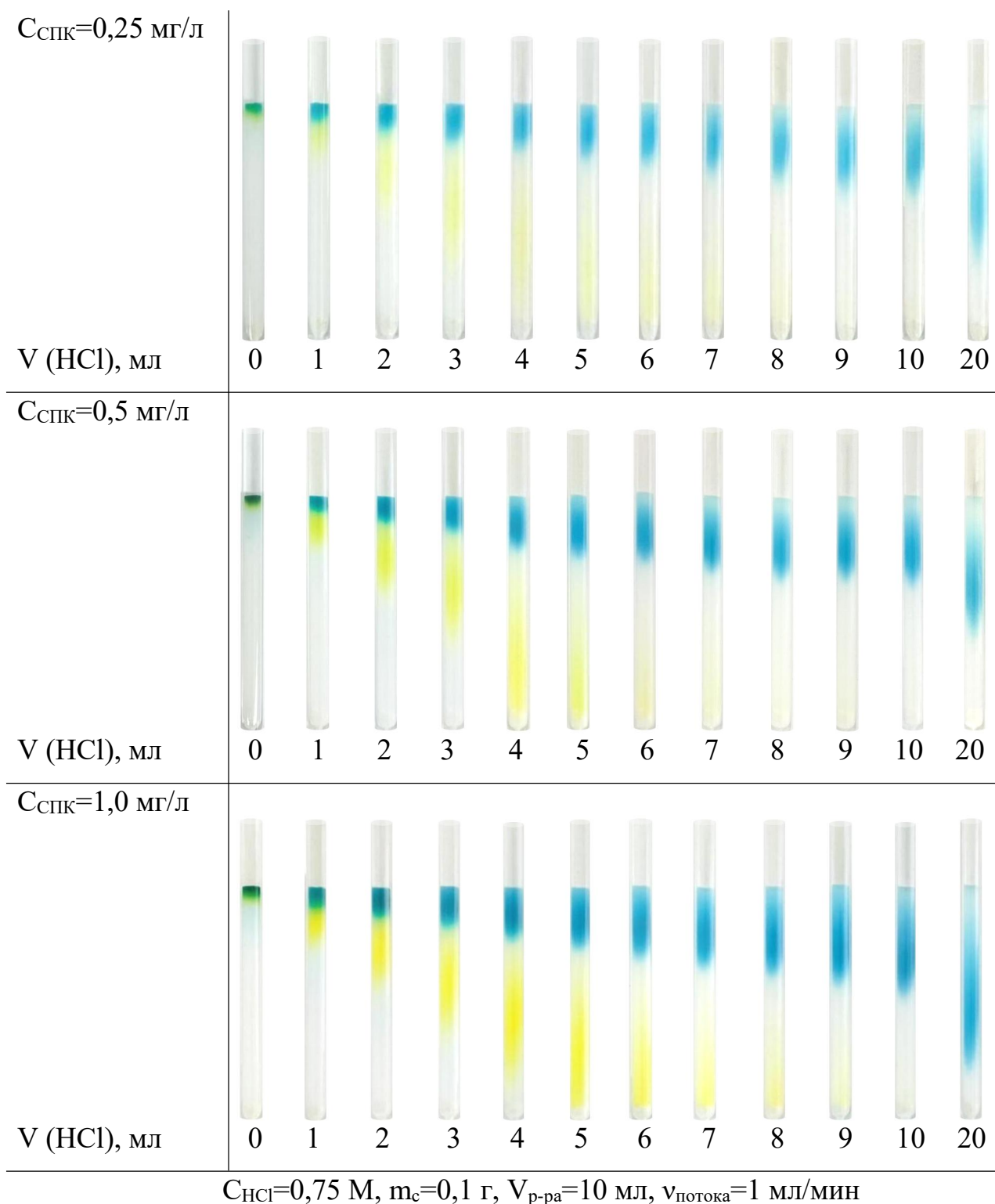
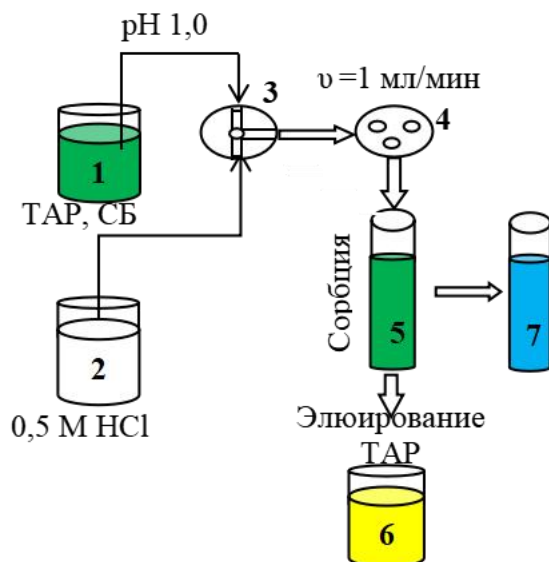


Рисунок 78 – Разделение смеси красителей тартразина и синего блестящего FCF с использованием миниколонки, заполненной SC-ПГМГ-0,071

Синий блестящий FCF содержит в своем составе три сульфогруппы и в среде 0,5 М HCl прочно удерживается на поверхности сорбента SC-ПГМГ. Краситель тартразин, имеющий в своем составе две сульфо- и одну

карбоксигруппу, в среде 0,5 М НСl не удерживается на поверхности сорбента и десорбируется. В этих условиях степень десорбции тартразина составляет 99%. На рисунке 79 представлена колоночная система разделения красителей в смеси.



1 – исходный раствор; 2 – элюент; 3 – кран; 4 – насос; 5 – миниколонка после сорбции; 6 – раствор ТАР; 7 – миниколонка после десорбции;

Рисунок 79 – Колоночная система разделения смеси красителей с использованием SC-ПГМГ

Разделение синтетических красителей тартразина (или индигокармина) и синего блестящего FCF осуществляли десорбцией тартразина (или индигокармина) 0,5 М НСl. Концентрацию синего блестящего FCF определяли в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения. Уравнение градуировочной зависимости при 630 нм  $\Delta F(R) = 4,45 \cdot C_{\text{СБ}}$  ( $R^2 = 0,990$ ). Диапазон определяемых содержаний красителя СБ 0,01 – 6,0 мг/л. Концентрацию тартразина и индигокармина определяли в 0,5 М растворе НСl фотометрическим методом по градуировочным зависимостям  $\Delta A = 0,041 \cdot C_{\text{ТАР}}$  ( $R^2 = 0,999$ ) и  $\Delta A = 0,035 \cdot C_{\text{инд}}$  ( $R^2 = 0,999$ ).

Методика разделения синтетических пищевых красителей в смеси и их последующего определения с использованием индикаторных трубок применены при их определении в напитках «Экзотик», «Тархун», «Генезис»:

зеленая звезда», в настойке «Absinthe oasis», в сиропе «Фисташка», в карамели «Монпансье» и в пищевом красителе «Зеленый», в составе которых указана смесь тартразина и синего блестящего FCF; в сиропе «Голубой кюрасао», в составе которого указана смесь индигокармина с синим блестящим FCF. Результаты определения содержания красителей в реальных образцах приведены в таблице 38. Правильность полученных результатов подтверждено методом «введено-найдено».

Таблица 38 – Результаты определения красителей тартразин, индигокармин и синий блестящий FCF в напитках и пищевых продуктах с использованием миниколонок, заполненных SC-ПГМГ ( $m_c=0,1$  г,  $V_{p-pa}=10$  мл,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

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

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  $\beta$ -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 красители ТАР и ИНД с поверхности сорбента SC-ПГМГ, а краситель 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-найденно».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 52481–2005. Красители пищевые. Термины и определения. – Введ. 2007.01.01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 11 с.
2. Нечаев, А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 640 с.
3. Сарафанова, Л.А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков / Л.А. Сарафанова. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 240 с.
4. Харламова, О.А. Натуральные пищевые красители / О.А. Харламова, Б.В. Кафка. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 191 с.
5. СанПин 2.3.2.1293-03. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. – М.: Минздрав России, 2003. – 416 с.
6. Постановление Главного санитарного врача РФ от 18 января 2005 г. N 1 «О запрещении использования пищевых добавок» – М.: Минздрав России, 2005. – 314 с.
7. Федеральный закон от 30 марта 1999 г. N 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» – М.: Минздрав России, 1999. – 46 с.
8. Федеральный закон от 02 января 2000 г. N 29-ФЗ «О качестве и безопасности пищевых продуктов» – М.: Минздрав России, 2018. – 23 с.
9. СанПин 2.3.2.1078-01. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. – М.: Минздрав России, 2001. – 180 с.
10. Донченко, Л.В. Пищевая химия. Добавки: учеб. пособие для вузов / Л.В. Донченко, Н.В. Сокол, Е.В. Щербакова, Е.А. Красноселова; отв. ред. Л.В. Донченко. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2018. – 223 с.
11. El-Kammah, M. Cost-effective ecofriendly nanoparticles for rapid and efficient indigo carmine dye removal from wastewater: Adsorption equilibrium,

kinetics and mechanism / M. El-Kammah, E. Elkhatib, S. Gouveia, C. Cameselle, E. Aboukila // *Environmental Technology & Innovation*. – 2022. – V. 28. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.eti.2022.102595.

12. Treudler, R. Anaphylaxis to food additives / R. Treudler, J.C. Simon // *Allergo Journal International*. – 2022. – V. 31. – P. 141-144. DOI: 10.1007/s40629-022-00203-y.

13. Miller, M.D. Potential impacts of synthetic food dyes on activity and attention in children: a review of the human and animal evidence / M.D. Miller, C. Steinmaus, M.S. Golub, R. Castorina, R. Thilakartne, A. Bradman, M.A. Marty // *Environmental Health*. – 2022. – V. 21, № 1. – P. 1-19. DOI: 10.1186/s12940-022-00849-9.

14. Юрченко, В.В. Генетическая безопасность синтетических пищевых красителей. Обзор литературы / В.В. Юрченко, Ф.И. Ингель, Л.В. Ахальцева, М.А. Коняшкина, Н.А. Юрцева, Т.А. Никитина, Е.К. Кривцова // *Генетическая токсикология*. – 2021. – Т. 19, № 4. – С. 323-341. DOI: 10.17816/ecogen79399.

15. Yamjala, K. Separation, identification and mutagenic assessment of the photodegradation products of Ponceau 4R (E124) in a beverage // K. Yamjala, N. M. Subramania, S. K. Varmab, N. Amborec // *Analytical Methods*. – 2016. – V. 8, № 25. – P. 5017-5024. DOI: 10.1039/C6AY00716C.

16. Bastaki, M. Lack of genotoxicity in vivo for food color additive Allura Red AC / M. Bastaki, T. Farrell, S. Bhusari, K. Pant, R. Kulharni // *Food and Chemical Toxicology*. – 2017. – V. 105. – P. 308-314. DOI: 10.1016/j.fct.2017.04.037.

17. Bastaki, M. Lack of genotoxicity in vivo for food color additive Tartrazine / M. Bastaki, T. Farrell, S. Bhusari, K. Pant, R. Kulharni // *Food and Chemical Toxicology*. – 2017. – V. 105. – P. 278-284. DOI: 10.1016/j.fct.2017.04.034.

18. Khayyat, L. Tartrazine induced structural and functional aberrations and genotoxic effects in vivo / L. Khayyat, A. Essawy, J. Sorour, A. Soffar // *Peer J.* – 2017. – V. 23, №. 5. – P. 1-14. DOI: 10.7717/peerj.3041.
19. Floriano, J.M. Is tartrazine really safe? In silico and ex vivo toxicological studies in human leu-kocytes: a question of dose / J.M. Floriano, E. da Rosa, Q.D.F. do Amaral, L. Zuravski, P.E.E. Chaves, M.M. Machado, L.F.S. de Oliveira // *Toxicol Res (Camb).* – 2018. – V. 7, № 6. – P. 1128-1134. DOI: 10.1039/c8tx00034d.
20. Haverić, A. Genotoxicity and cyto-toxicity analysis of curcumin and sunset yellow in human lympho-cyte culture / A. Haverić, S. Haverić, M. Hadžić, L.-K. Naida, S. Ibrulj // *Cellular and Molecular Biology.* – 2018. – V. 64, №. 3. – P. 87-91. DOI: 10.14715/cmb/2018.64.3.14.
21. Khan Ishfaq, S. Geno-toxic effect of two commonly used food dyes metanil yellow and carmoisine using *Allium cepa* L. as indicator / S. Khan Ishfaq, A. Niamat, H. Rabia, A. Showkat Ganie // *Toxicology Reports.* – 2020. – V. 7. – P. 370-375. DOI: 10.1016/j.toxrep.2020.02.009.
22. Ахальцева, Л.В. Оценка генотоксичности пищевого красителя Жёлтый "солнечный закат" в микроядерном тесте in vivo / Л.В. Ахальцева, В.В. Юрченко, Н.А. Юрцева, М.А. Коняшкина // *Гигиена и санитария.* – 2022. – Т. 101, № 9. – С. 1093-1097. – DOI: 10.47470/0016-9900-2022-101-9-1093-1097.
23. Al-Degs, Y.S. Determination of three dyes in commercial soft drinks using HPLC and liquid chromatography / Y.S. Al-Degs // *Food Chem.* – 2009. V. 117, № 3. – P. 485-490. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.04.097.
24. De Andrade, F.I. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC / F.I. De Andrade, M.I.F. Guedes, Í.G. Vieira, F.N.P. Mendes, P.A.S. Rodrigues, C.S.C. Maia, M.M.M. Ávila, L.d.M. Ribeiro // *Food Chem.* – 2014. V. 157. – P. 193-198. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.01.100.

25. Li, X.Q. Identification and determination of 34 water-soluble synthetic dyes in foodstuff by high performance liquid chromatography–diode array detection–ion trap time-of-flight tandem mass spectrometry / X.Q. Li, Q.H. Zhang, K. Ma, H.M. Li, Z. Guo // *Food Chem.* – 2015. V. 182, № 5. – P. 316-326. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.019.
26. Kong, C. Chitosan-based ad-sorption and freeze deproteinization: Improved extraction and purification of synthetic colorants from protein-rich food samples / C. Kong, E.K. Fodjo, D. Li, Y. Cai, D. Huang, Y. Wang, X. Shen // *Food Chem.* – 2015. V. 188. – P. 240-247. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.04.115.
27. Ntrallou, K. Analytical and Sample Preparation Techniques for the Determination of Food Colorants in Food Matrices / K. Ntrallou, H. Gika, E. Tsochatzis // *Foods.* – 2020. – V. 9, № 58. – P. 1-24. DOI: 10.3390/foods9010058.
28. Коренман, И.Я. Извлечение моноазокрасителей гидрофильными экстрагентами из водных сред / И.Я. Коренман, П.Т. Суханов, Н.Ю. Санникова // *Вестник ВГУИТ.* – 2012. – № 3. – С. 115-117.
29. Плешак, Е.М. Экстракция пищевых синтетических красителей из водных растворов жидким ионообменником / Е.М. Плешак, С.М. Лещев, Е.И. Полянских, Л.Л. Бельшева, Ф.М. Заяц // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хімі. навук.* – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 58-66. DOI: 10.29235/1561-8331-2020-56-1-58-66.
30. Palianskikh, A.I. Development and validation of the HPLC-DAD method for the quantification of 16 synthetic dyes in various foods and the use of liquid anion exchange extraction for qualitative expression determination / A.I. Palianskikh, S.I. Sychik, S.M. Leschev, Y.M. Pliashak, T.A. Fiodarava, L.L. Belyshava // *Food Chemistry.* – 2022. – V. 369. – P. 1-14. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130947.
31. Smirnova, S.V. Extraction and determination of synthetic food dyes using tetraalkylammonium based liquid-liquid extraction / S.V. Smirnova, K.A. Lyskovtseva, I.V. Pletnev // *Microchemical Journal.* – 2021. – V. 162. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105833.

32. Дудкина А.А. Определение синтетических красителей E102, E110, E124, E131 в йогурте методом твердофазной спектрофотометрии / А.А. Дудкина, Н.В. Саранчина, Т.Н. Волгина, Н.А. Гавриленко, М.А. Гавриленко // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24, № 1. – С. 48-55. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.1.002.
33. Sobańska, A. Quantification of synthetic food dyes in beverages or pharmaceutical tablets by solid phase extraction (SPE) followed by UV|Vis spectrophotometry / A. Sobańska, P. Jakubczyk, J. Pyzowski, E. Brzezińska // Acta Innovations. – 2018. – V. 27, № 27. – P. 53-60. DOI: 10.32933/ActaInnovations.27.6.
34. Hatamluyi, B. Improved solid phase extraction for selective and efficient quantification of sunset yellow in different food samples using a novel molecularly imprinted polymer reinforced by  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$  / B. Hatamluyi, R. Sadeghian, F. Malek, M.T. Boroushaki // Food Chemistry. – 2022. – V. 357. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129782.
35. Chao, Y. Graphene-like  $\text{BN}@\text{SiO}_2$  nanocomposites as efficient sorbents for solidphase extraction of Rhodamine B and Rhodamine 6G from food samples / Y. Chao, J. Pang, Y. Bai, P. Wu, J. Luo, J. He, Y. Jin, X. Li, J. Xiong, H. Li, W. Zhuc // Food Chemistry. – 2020. – V. 320. – P. 1-7. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126666.
36. Wu, J. On-line separation/analysis of Rhodamine B dye based on a solid-phase extraction high performance liquid chromatography self-designed device / J. Wu, W. Liu, R. Zhub, X. Zhu // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – P. 8255-8263. DOI: 10.1039/d0ra10771a.
37. Palianskikh, A.I. Development and validation of the HPLC-DAD method for the quantification of 16 synthetic dyes in various foods and the use of liquid anion extraction for qualitative expression determination / A.I. Palianskikh, S.I. Sychik, S.M. Leschev, Y.M. Pliashak, T.A. Fiodarava, L.L. Belyshava // Food Chemistry. – 2022. – V. 369. – P. 1-14. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130947.

38. Лысковцева К.А. Экстракция и определение синтетических пищевых красителей в двухфазной водной системе на основе бромиды тетрабутиламмония / К.А. Лысковцева, Г.Б. Эльдяева, С.В. Смирнова, И.В. Плетнев // Журнал аналитической химии. – 2022. – Т. 77, № 10. – С. 899-910. DOI: 10.31857/S0044450222100103.

39. Плешак, Е.М. Экстракционно-фотометрическое определение синтетических пищевых красителей в жидких пищевых продуктах / Е.М. Плешак, С.М. Лещев, Е.И. Ролянских, Л.Л. Бельшева, М.Ф. Заяц // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24, № 3. – Р. 186-194. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.3.004.

40. Lyskovtseva, K.A. Extraction and Determination of Synthetic Food Dyes in an Aqueous Biphasic System Based on Tetrabutylammonium Bromide / K.A. Lyskovtseva, G.B. Eldyaeva, S.V. Smirnovaa, I.V. Pletnev // Journal of Analytical Chemistry. – 2022. – V. 77, №. 10. – P. 1236-1246. DOI: 10.1134/S1061934822100100.

41. Smirnova, S.V. Extraction and determination of synthetic food dyes using tetraalkylammonium based liquid-liquid extraction / S.V. Smirnova, K.A. Lyskovtseva, I.V. Pletnev // Microchemical Journal. – 2021. – V. 162. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105833.

42. Sadeghi, S. Simultaneous determination of Brilliant Green and Crystal Violet dyes in fish and water samples with dispersive liquid-liquid micro-extraction using ionic liquid followed by zero crossing first derivative spectrophotometric analysis method / S. Sadeghi, Z. Nasehi // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V. 201. – P. 134-142. DOI: 10.1016/j.saa.2018.04.061.

43. Yamjala, K. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review / K. Yamjala, M.S. Nainar, N.R. Ramiseti // Food Chem. 2016. – V. 192. – P. 813-824. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.07.085.

44. Heidarinejad, Z. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review / Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali,

M. Sillanpää // *Environmental Chemistry Letters*. – 2020. – V. 18. – P. 393-415. DOI: 10.1007/s10311-019-00955-0.

45. Yeow, P.K. Removal of Azo and Anthraquinone Dye by Plant Biomass as Adsorbent - A Review / P.K. Yeow, S.W. Wong, T. Hadibarata // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2021. – V. 11, № 1. – P. 8218-8232. DOI: 10.33263/BRIAC111.82188232.

46. Aragaw, T.A. Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes from Wastewater: A Review / T.A. Aragaw, F.M. Bogale // *Frontiers in Environmental Science*. – 2021. – V. 9. – P. 1-24. DOI: 10.3389/fenvs.2021.764958.

47. Rahimian, R. A review of studies on the removal of methylene blue dye from industrial wastewater using activated carbon adsorbents made from almond bark / R. Rahimian, S. Zarinabadi // *Progress in Chemical and Biochemical Research*. – 2020. – V. 3. – P. 251-268. DOI: 10.33945/SAMI/PCBR.2020.3.8.

48. Hassan, M.M. Biomass-Derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review / M.M. Hassan, C.M. Carr // *Chemosphere*. – 2021. – V. 265. – P. 1-21. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129087.

49. Moosavi, S. Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater / S. Moosavi, C.W. Lai, S. Gan, G. Zamiri, O. Akbarzadeh Pivehzhani, M.R. Johan // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5. – P. 20684-20697. DOI: 10.1021/acsomega.0c01905.

50. Law, X.N. Microalgal-based Biochar in Wastewater Remediation: Its Synthesis, Characterization and Applications / X.N. Law, W.Y. Cheah, K.W. Chew, M.F. Ibrahim, Y.-K. Park, S.-H. Ho, P.L. Show // *Environmental Research*. – 2022. – V. 204. – P. 1-13. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111966.

51. Asfaram, A. Optimization of ultrasound-assisted dispersive solid-phase microextraction based on nanoparticles followed by spectrophotometry for the simultaneous determination of dyes using experimental design / A. Asfaram, M.

Ghaedi, A. Goudarzi // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2016. – V. 32. – P. 407-417. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.04.009.

52. Chukwuemeka-Okorie, H.O. Adsorption of tartrazine and sunset yellow anionic dyes onto activated carbon derived from cassava sievate biomass / H.O. Chukwuemeka-Okorie, F.K. Ekuma, K.G. Akpomie, J.C. Nnaji, A.G. Okereafor // *Applied Water Science*. – 2021. – V. 11. – P. 1-8. DOI: 10.1007/s13201-021-01357-w.

53. Левина, К.А. Исследование термодинамики сорбции красителя прямой красный 2С модифицированными целлюлозными сорбентами / К.А. Левина, А.В. Лысенко // *Инновационные научные исследования: сетевой журнал*. – 2021. – Т. 6, № 4-1. – С. 26-33. DOI: 10.5281/zenodo.4743939.

54. Левина, К.А. Киненика внешне-диффузионного сорбционного процесса красителя прямой синий КУ древесными опилками из водных растворов / К.А. Левина, А.В. Лысенко // *Инновационный потенциал развития общества: взгляд молодых ученых: сборник научных статей 3-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок: в 4 т., Курск, 01 декабря 2022 года. Курск: Юго-Западный государственный университет. – 2022. – Т. 4. – С. 123-127.*

55. Вафина, А.Р. Исследование сорбции красителя "Анионный ярко-зеленый" из модельных растворов с использованием оболочек зерен ячменя / А.Р. Вафина, И.Г. Шайхиев // *Вестник Технологического университета*. – 2016. – Т. 19, № 3. – С. 119-122.

56. Saleem, M. Sorption of some azo-dyes on wool fiber from aqueous solutions / M. Saleem, T. Pirzada, R. Qadeer // *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – V. 260. – P. 183-188. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.03.007.

57. Deussi Ngaha, M.C. Indigo Carmine and 2,6-Dichlorophenolindophenol Removal Using Cetyltrimethylammonium Bromide-Modified Palm Oil Fiber: Adsorption Isotherms and Mass Transfer Kinetics / M.C.

Deussi Ngaha, E. Njanja, G. Doungmo, A.T. Kamdem, I.K. Tonle // International Journal of Biomaterials. – 2019. – V. 2019. – P. 1-18. DOI: 10.1155/2019/6862825.

58. Аникина, Н.С. Экспресс-тест для выявления синтетических красителей в винопродукции / Н.С. Аникина, Н.В. Гниломедова, С.Н. Червяк, А.В. Весютова, М.В. Ермихина // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 2. – С. 126-133. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.001.

59. Montes-Alba, E.J. Adsorption Study of acid Red 114 and Basic Blue 3 on Sunflower Stalk / E.J. Montes-Alba, G. de Jesus Camargo-Vargas, R.N. Agudelo-Valencia, G.E. Devora-Isiordia // Journal of Water Resource and Protection. – 2019. – V. 11. – P. 68-81. DOI: 10.4236/jwarp.2019.111005.

60. Liu, X. Adsorption behaviors of methylene blue on sunflower stem pith / X. Liu, B. Wang, G. Jing, Y. Sun // Water Science & Technnology. – 2019. – V. 79, № 8. – P. 1458-1466. DOI: DOI: 10.2166 / wst.2019.142.

61. Свергузова, С.В. Использование растительного сорбента для извлечения красителя конго красный из модельных растворов / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, Е.В. Локтионова, В.И. Сыса, И.Г. Шайхиев // Chemical Bulletin. – 2021. – Т. 4, № 1. – С. 44-55.

62. Хальзова, С.А. Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками / С.А. Хальзова, А.Н. Зяблов, О.В. Дуванова, В.Ф. Селеменев, А.Т. Козлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 156-160. DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/365.

63. Золотарева, А.В. Полиметилметакрилатный сенсор для экспресс-определения синтетических красителей / А.В. Золотарева // Актуальные проблемы науки о полимерах: сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 21-22 апреля 2020 года / Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2020. – С. 64.

64. Никулина, Е.П. Полимерный сенсор для экспресс-определения красителей / Е.П. Никулина, А.А. Носкова // 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. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – Т. 2. – С. 371-372.

65. Karanikolopoulos, G. Denermination of synthetic food colorants in fish products by an HPLC-DAD method / G. Karanikolopoulos, A. Geracis, K. Papadopoulou, I. Mastrantoni // Food Chemistry. – 2015. – V. 177. – P. 197-203. DOI: 10.1018/j.foodchem.2015.01.026.

66. Bişgin, A.T. Simultaneous Preconcentration and Determination of Brilliant Blue and Sunset Yellow in Foodstuffs by Solid-Phase Extraction Combined UV-Vis Spectrophotometry / A.T. Bişgin // Journal of AOAC International. – 2018. – V. 101, № 6. – P.1850-1856. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0089.

67. Bişgin, A.T. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Brilliant Blue and Tartrazine in Diverse Sample Matrices after Solid Phase Extraction / A.T. Bişgin // Journal of AOAC International. – 2020. – V. 103, № 6. – P. 1478-1485. DOI: 10.1093/jaoacint/qsaa056.

68. Asfaram, A. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuS}@\text{Ni}_2\text{P}$ -CNTs magnetic nanocomposite for sonochemical-assisted sorption and pre-concentration of trace Allura Red from aqueous samples prior to HPLC-UV detection: CCD-RSM desing / A. Asfaram, M. Ghaedi, H. Abidi, H. Javadian, M. Zoladi, F. Sadeghfar // Ultrasonics-Sonochemistry. – 2018. – V. 44. – P. 240-250. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.011.

69. Chen, H. The synthesis, adsorption mechanism and application of polyethyleneimine functionalized magnetic nanoparticles for the analysis of synthetic colorants in candies and beverages / H. Chen, X. Deng, G. Ding, Y. Qiao

// Food Chemistry. – 2019. – V. 293, № 1. – P. 340-347. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.04.111.

70. Zhou, W. Novel  $\text{Cu}^{2+}$ -based immobilized metal affinity magnetic nanoparticles for fast magnetic solid-phase extraction of trace Sudan dyes in food samples / W. Zhou, X. Wang, Y. Liu, W. Zhang, X. Di // Food Chemistry. – 2023. – V. 404. – C. 1-8. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134432.

71. Zhang X. Magnetic graphene oxide nanocomposites as the adsorbent for extraction and preconcentration of azo dyes in different food samples followed by high-performance liquid chromatography analysis / X. Zhang, J. Zhang, W. Li // Food Additives & Contaminants: Part A. – 2018. – V. 35, № 11. – P. 2099–2110. DOI: 10.1080/19440049.2018.1526415.

72. Arabkhani, P. Synthesis of magnetic tungsten disulfide/carbon nanotubes nanocomposite ( $\text{WS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTsNC}$ ) for highly efficient ultrasound-assisted rapid removal of amaranth and brilliant blue FCF hazardous dyes / P. Arabkhani, H. Javadian, A. Asfaram, F. Sadeghfard, F. Sadegh // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – V. 420. – P. 1-16. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126644.

73. Darabi, R.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -rGO\ionic liquid modified carbon paste electrode: An amplified electrochemical sensitive sensor for determination of Sunset Yellow in the presence of Tartrazine and Allura Red / R. Darabi, M. Shabani-Nooshabadi // Food Chemistry. – 2021. – V. 339. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127841.

74. Rayappa, S.M. Voltammetric Determination of Various Food Azo Dyes Using Different Modified Carbon Paste Electrodes / S.M. Rayappa, S. Rajendrachari, V. Shamanth, R. Vinaykumar // Biointerface Research in Applied Chemistry. – 2022. – V. 12, № 4. – P. 4557-4566. DOI: 10.33263/briac124.45574566.

75. Tajik, S. Co-detection of carmoisine and tartrazine by carbon paste electrode modified with ionic liquid and  $\text{MoO}_3/\text{WO}_3$  nanocomposite / S. Tajik, A. Lohrasbi-Nejad, P.M. Kahani, M.B. Askari, P. Salarizadeh, H. Beitollahi // Journal

of Food Measurement and Characterization. – 2022. – V. 16. – P. 722-730. DOI: 10.1007/s11694-021-01201-4.

76. Ramazanova, G.R. Adsorption of Sunset Yellow FCF Food Dyes From Aqueous Solutions and Its Determination by Diffuse Reflectance Spectroscopy / G.R. Ramazanova, T.I. Tikhomirova, V.V. Apyari // Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – V. 70, №. 6. – P. 685-690. DOI: 10.1134/S1061934815060131.

77. Mazdeh, F.Z. Determination of 8 Synthetic Food Dyes by Solid-Phase Extraction and Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography / F.Z. Mazdeh, A.R. Khorrami, Z. Moradi-Khatoonabadi, F. EsmaciliAftabdari, M.R.S. Ardekani, G. Moghaddam, M. Hajimahmoodi // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. – 2016. – V. 15, № 1. – P. 173-181. DOI: 10.4314/tjpr.v15i1.24.

78. Tikhomirova, T.I. A hybrid sorption – Spectrometric method for determination of synthetic anionic dyes in foodstuffs / T.I. Tikhomirova, G.R. Ramazanova, V.V. Apyari // Food Chemistry. – 2017. – V. 221. – P. 351-355. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10/042.

79. Qin, P. Amino-functionalized mesoporous silica nanospheres (MSN-NH<sub>2</sub>) as sorbent for extraction and concentration of synthetic dyes from foodstuffs prior to HPLC analysis / P. Qin, Y. Yang, W. Li, J. Zhang, Q. Zhou, M. Lu // Analytical Methods. – 2019. – V. 11, № 1. – P. 105-112. DOI: 10.1039/c8ay02215a.

80. Писарева, А.С. Сорбция синтетического анионного красителя «Амарант» из водного раствора на гидрофобизированном кремнеземе и оксиде алюминия / А.С. Писарева, Т.И. Тихомирова // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 3. – С. 420-423. DOI: 10.1134/S0044453719030142.

81. Rukosueva, E.A. Simultaneous Determination of Synthetic Food Dyes Using a Single Cartridge for Preconcentration and Separation Followed by Photometric Detection / E.A. Rukosueva, G.R. Aliyarova, T.I. Tikhomirova, V.V.

Apyari, P.N. Nesterenko // International Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – V. 2020. – P. 1-6. DOI: 10.1155/2020/2409075.

82. Ramazanova, G.R. Sorption of food dyes on polyurethane foam and aluminum oxide / G.R. Ramazanova, T.I. Tikhomirova, V.V. Apyari // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2013. – V. 68, №. 4. – P. 175-180. – DOI: 10.3103/S002713141304007X.

83. Хальзова, С.А. Определение азокрасителей в безалкогольных напитках методом ТСХ / С.А. Хальзова, А.Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т. 22, №3. – С. 252-260. – DOI: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9332.

84. Зяблов, А.Н. Способ пробоподготовки при определении водорастворимых красителей триарилметанового ряда / А.Н. Зяблов, С.А. Хальзова, О.В. Дуванова // Журнал аналитической химии. – 2022. – Т. 77, № 1. – С. 3-10. DOI: 10.31857/S0044450222010182.

85. Fiorito, S. Efficient removal of tartrazine from aqueous solutions by solid sorbents / S. Fiorito, F. Epifano, Lucia Palumbo, C. Collevicchio, M. Bastianini, F. Cardellini, R. Spogli, S. Genovese // Separation and Purification Technology. – 2022. – V. 290. – P. 1-7. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120910.

86. Medeiros, R.A. Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode / R.A. Medeiros, B.C. Lourencao, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho // Talanta. – 2012. – V. 97. – P. 291-297. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.04.033.

87. Algari, S.A. Highly Sensitive and Selective Electrochemical Determination of Sunset Yellow in Food Products Based on AuNPs/PANI-co-PoAN-co-PoT/GO/Au Electrode / S.A. Algarni, M.A. Hussein, A.A. Ganash // Chemistry Select. – 2018. – V. 3. – P. 13167-13177. DOI: 10.1002/slct.201802528.

88. Dmukhailo, A. Rapid and straightforward electrochemical approach for the determination of the toxic food azo dye tartrazine using sensors based on silver solid amalgam / A. Dmukhailo, S. Tvorynska, L. Dubenska // Journal of

Electroanalytical Chemistry. – 2023. – V. 932. – P. 1-9.  
DOI:10.1016/j.jelechem.2023.117250.

89. Tikhomirova, T.I. Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: Peculiarities and prospects / T.I. Tikhomirova, G.R. Ramazanova, V.V. Apyari // Microchemical Journal. – 2018. – V. 143. – P. 305-311. DOI: 10.1016/j.microc.2018.08.022.

90. Li, W. Preparation of  $\gamma$ -alumina nanoparticle modified polyacrylamide composite and study on its solid phase extraction of Sunset Yellow / W. Li, Q. Jia, Z. Zhang, Y. Wang // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 33, № 4. – P. 1337-1344. DOI: 10.1007/s11814-015-0279-4.

91. Комиссаренков, А.А. Сорбционные технологии. Синтез и определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы / А.А. Комиссаренков, О.В. Федорова, А.Р. Иванов, – СПб.:ВШТЭ, СПбГУПТД, 2018. – 48 с.

92. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман. Под ред. Г.В. Лисичкина, – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

93. ГОСТ Р 52470-2005. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. – М.: Стандартинформ, 2006. – 23 с.

94. Хальзова, С.А. Сорбция азокрасителей оксидом алюминия из водных сред / С.А. Хальзова, С.А. Андреев, А.Н. Зяблов // Кинетика и динамика обменных процессов: Тезисы докладов VII Всероссийского симпозиума и Школы-конференции молодых ученых, посвященных 115-летию со дня открытия хроматографии русским учёным М.С. Цветом, Сочи, 28 октября - 05 ноября 2018 года. – Сочи: Издательский дом "Граница", 2018. – С. 152-153.

95. ГОСТ 32073-2013. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. – М.: Стандартинформ, 2014. – 28 с.

96. ГОСТ Р 52671-2006. Продукты пищевые. Методы идентификации и массовой доли синтетических красителей в карамели. – М.: Стандартинформ, 2007. – 24 с.
97. ГОСТ 31701-2012. Продукты пищевые. Метод определения наличия синтетических красителей в пряностях. – М.: Стандартинформ, 2014. – 14 с.
98. ГОСТ 33279-2015. Консервы фруктовые. Определение наличия хинолиновых, триарилметановых и азокрасителей методом тонкослойной хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2019. – 12 с.
99. Лошин А.А. Дисс. Новые ионообменники на основе силикагеля, поверхностно-модифицированного поливинилпиридином и полиэтиленимином, для ионохроматографического определения анионов. канд. хим. наук. М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. 199 с.
100. Walcarius, A. Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel-derived silica-based materials / A. Walcarius // *Electroanalysis*. – 2001. – V. 13, № 8-9. – P. 701-718. DOI:10.1002/1521-4109(200105)13:8/9<701::AID-ELAN701>3.0.CO;2-6.
101. El-Nahhal, I.M. A review on polysiloxaneimmobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications / I.M, El-Nahhal, N.M. El-Ashgar // *J Organomet Chem.* – 2007. – . 692, № 14. – P. 2861-2886. DOI:10.1016/j.jorganchem.2007.03.009.
102. de Menezes, E.W. Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO<sub>2</sub> surface applied on the electrooxidation of nitrite / E.W. de Menezes, M.R. Nunes, L.T. Arenas, S.L.P. Dias, I.T.S. Garcia, Y. Gushikem, T.M.H. Costa, E.V. Benvenutti // *J Solid State Electrochem.* – 2012. – V. 16. – P. 3703-3713. DOI: 10.1007/s10008-012-1782-8.
103. Лисичкин, Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, хроматографии и катализе / Г.В. Лисичкин, А.А. Сердан, Г.В. Кудрявцев,

С.М. Староверов, А.Я. Юффа. Под ред. Г.В. Лисичкина, – М.: Химия, 1986. – 248 с.

104. Caldas, E.M. Pore size effect in the amount of immobilized enzyme for manufacturing carbon ceramic biosensor / E.M. Caldas, D. Novatzky, M. Deon, E.W. de Menezes, P.F. Hertz, T.M.H. Costa, L.T. Arenas, E.V. Benvenutti // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – V. 247. P. 95-102. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.03.051.

105. Morawski, F.M. Magnetic silica/titania xerogel applied as electrochemical biosensor for catechol and catecholamines / F.M. Morawski, M. Deon, S. Nicolodi, E.W. de Menezes, T.M.H. Costa, S.L.D. Dias, E.V. Benvenutti, L.T. Arenas // *Electrochimica Acta.* – 2018. – V. 264. – P. 319-328. DOI:10.1016/j.electacta.2018.01.127.

106. de Souza, L.V. The role silica pore structure plays in the performance of modified carbon paste electrodes / L.V. de Souza, D.S. de Rosa, O.S. Tkachenko, A. de Araujo Gomes, T.M.H. Costa, L.T. Arenas, E.V. Benvenutti // *Ionics.* – 2019. – V. 25. – P. 3259-3268. DOI: 10.1007/s11581-019-02882-0.

107. Зайцев, В.Н. Комплексообразующие кремнеземы. Синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В.Н. Зайцев. – Харьков: изд-во ФОЛИО, 1997. – 246 с. DOI: 10.13140/RG.2.1.3014.9848.

108. Sun, H. Development of multiresidue analysis for 21 synthetic colorants in meat by microwave-assisted extraction-solid-phase extraction-reversed-phase ultrahigh performance liquid chromatography / H. Sun, N. Sun, H. Li, J. Zhang, Y. Yang // *Food Analytical Methods.* – 2013. – V. 6, №. 5. – P. 1291-1299. DOI: 10.1007/s12161-012-9542-z.

109. de Andrade, F.I. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC / F.I. de Andrade, M.I.F. Guedes, Í.G.P. Vieira, F.N.P. Mendes, P.A.S. Rodrigues, M.M.M. Ávila, C.S.C. Maia, L. de Matos Ribeiro // *Food Chemistry.* – 2014. – V. 157. – P. 193-198. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.01.100.

110. Šuleková, M. The Determination of Food Dyes in Vitamins by RP-HPLC / M. Šuleková, A. Hudk, M. Smrčová // *Molecules*. – 2016. – V. 21(10), № 1368. – P. 1-8. DOI: 10.3390/molecules21101368.

111. Didukh-Shadrina, S. Simultaneous ICP-MS determination of trace metals in natural water and snow after their preconcentration on novel adsorbent based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnated with Alizarin Complexone / S. Didukh-Shadrina, V. Losev, S. Metelitsa, A. Trofimchuk, O. Zaporozhets // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2022. – V. 102, № 10. – P. 2322-2341. DOI: 10.1080/03067319.2020.1754405.

112. Дидух, С.Л. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой неорганических оксидов / С.Л. Дидух, В.Н. Лосев // *Аналитика и контроль*. – 2017. – Т. 21, № 1. – С. 49-56. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.005.

113. Didukh-Shadrina, S.L. Determination of Metals in Natural Waters by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy after Preconcentration on Silica Sequentially Coated with Layers of Polyhexamethylene Guanidinium and Sulphonated Nitrosonaphthols / S.L. Didukh-Shadrina, V.N. Losev, A. Samoilov, A.K. Trofimchuk, P.N. Nesterenko // *International Journal of Analytical Chemistry*. – 2019. – V. 2019. – Art ID 146731, p. 13. DOI:10.1155/2019/1467631.

114. Дидух, С.Л. Тест-системы на основе кремнезёмных тканей, модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов для определения железа(II) / С.Л. Дидух, В.Н. Лосев // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2012. – Т. 5, №2. – С. 189-197.

115. Floriano, L. Determination of Six Synthetic Dyes in Sports Drinks by Dispersive Solid-Phase Extraction and HPLC-UV-Vis / L. Floriano, L.C. Ribeiro, N. Saibt, N.M.G. Bandeira, O.D. Prestes, R. Zanella // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2018. – V. 29, № 3. – P. 602-608. DOI: 10.21577/0103-5053.20170173.

116. Salamat, Q. MnCoFe-LDH/Ni-MOF nanocomposite-coated hollow fiber membrane for solid phase extraction of amaranth dye from water and food samples followed by spectrophotometric analysis / Q. Salamat, M. Soylak // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – V. 396. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.123987
117. Rovina, K. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products - a review / K. Rovina, P.P. Prabakaran, S. Siddiquee, S.M. Shaarani // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – V. 85. – P. 47-56. DOI: 10.1016/j.trac.2016.05.009.
118. Tang, T.X. A rapid and green limit test method for five synthetic colorants in foods using polyamide thin-layer chromatography / T.X. Tang, X.J. Xu, D.M. Wang, Z.M. Zhao, L.P. Zhu, D.P. Yang // *Food Analytical Methods*. – 2015. – V. 8. – P. 459-466. DOI: 10.1007/s12161-014-9907-6.
119. Liu, F.J. Dispersive solid-phase microextraction and capillary electrophoresis separation of food colorants in beverages using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as both extractant and pseudo stationary phase / F.J. Liu, C.T. Liu, W. Li, A.N. Tang // *Talanta*. – 2015. – V. 132. – P. 366-372. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.09.014.
120. Yamjala, K. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry - A review / K. Yamjala, M.S. Nainar, N.R. Ramisetty // *Food Chemistry*. – 2016. – V. 192. – P. 813-824. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.07.085.
121. Rovina, K. A Review of Extraction and Analytical Methods for the Determination of Tartrazine (E 102) in Foodstuffs / K. Rovina, S. Siddiquee, S.M. Shaarani // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2017. – V. 47, № 4. – P. 309-324. DOI: 10.1080/10408347.2017.1287558.
122. Hashem, E.Y. Advanced Spectrophotometric Analysis of Sunset Yellow Dye E110 in Commercial Food Samples / E.Y. Hashem, M.S. Saleh, N. Al-Salahi, A.K. Youssef // *Food Analytical Methods*. – 2017. – V. 10. – P. 865-875. DOI:10.1007/s12161-016-0630-3.

123. Heidarizadi, E. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations / E. Heidarizadi, R. Tabaraki // *Talanta*. – 2016. – V. 148. – P. 237-246. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.075.

124. Rovina, K. Toxicology, extraction and analytical methods for determination of Amaranth in food and beverage products / K. Rovina, S. Siddiquee, S.M. Shaarani // *Trends in Food Science & Technology*. – 2017. – V. 65. – P. 68-79. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.05.008.

125. Peng, X. selective and sensitive detection of tartrazine in beverages by sulfur quantum dots with high fluorescence quantum yield / X. Peng, Y. Wang, Q. Wang, J. Tang, M. Zhang, X. Yang // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2022. – V. 279. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.saa.2022.121454.

126. Yang, X. N, Cl co-doped fluorescent carbon dots as nanotrobe for detection of tartrazine in beverages / X. Yang, J. Luo, F. Tang, B. Zhao // *Food Chemistry*. – 2020. – V. 310. – P. 1-7. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125832.

127. Zoughi, S. Detection of tartrazine in fake saffron containing products by a sensitive optical nanosensor / S. Zoughi, F. Faridbod, A. Amiri, M.R. Ganjali // *Food Chemistry*. – 2021. – V. 350. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129197.

128. Lipskikh, O.I. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review / O.I. Lipskikh, E.I. Korotkova, Ye.P. Khristunova, J. Barek, B. Kratochvil // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 260. – P. 974-985. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.027.

129. Peña-Gonzalez, A. Detection of sunset yellow by adsorption voltammetry at glassy carbon electrode modified with chitosan / A. Peña-Gonzalez, O. García-Beltrán, E. Nagles // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2018. – V. 13. – P. 5005-5015. DOI: 10.20964/2018.05.35.

130. Feng, F. Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry / F. Feng,

Y. Zhao, W. Yong, L. Sun, G. Jiang, X. Chu // *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. – 2011. – V. 879, № 20. – P. 1813-1818. DOI: 10.1016/j.jchromb.2011.04.014.

131. Islam, A. Paperdetermination od Sunset Yellow in different brands of orange jellies of Bangladesh by HPLC / A. Islam, M. Sarker, S. Khan, I. Hossain, Z. Abedin // *Italian Journal of Food Science*. – 2019. – V. 31, № 1. – P. 184-194. DOI: 10.14674/IJFS-1351.

132. de Souza Santos Cheibub, A.M. Development and validation of a multipurpose and multicomponent method for the simultaneous determination of six synthetic dyes in different foodstuffs by HPLC-UV-DAD / A.M. de Souza Santos Cheibub, E.S.B. de Lyra, B.J. Alves, A.A. Donagemma // *Food Chemistry*. – 2020. – V. 323. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126811.

133. Yıldırım, S. A Core-Shell Column Approach to Fast Determination of Synthetic Dyes in Foodstuffs by High-Performance Liquid Chromatography / S. Yıldırım, A. Yaşar // *Food Analytical Methods*. – 2018. – V. 11. – P. 1581-1590. DOI: 10.1007/s12161-017-1138-1.

134. Zhang, X. Magnetic graphene oxide nanocomposites as the adsorbent for extraction and pre-concentration of azo dyes in different food samples followed by high-performance liquid chromatography analysis / X. Zhang, J. Zhang, W. Li, Y. Yang, P. Qin, X. Zhang, M. Lu // *Food Additives & Contaminants: Part A*. – 2018. – V. 35, № 11. – P. 2099-2110. DOI: 10.1080/19440049.2018.1526415.

135. Mathiyalagan, S. Determination of synthetic and natural colorants in selected green colored foodstuffs through reverse phase-high performance liquid chromatography / S. Mathiyalagan, B.K. Mandal, Y.-C. Ling // *Food Chemistry*. – 2019. – V. 278. – P. 381-387. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.11.077.

136. Purba, N.B.R. Validation and application of reversed-phase high-performance liquid chromatography for quantitative analysis of acid orange 7 and Sudan II in blusher products / N.B.R. Purba, A. Rohman, S. Martono // *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. – 2019. – V. 90, № 7. – P. 100-105. DOI: 10.7324/japs.2019.90714.

137. Alp, H. Simultaneous Determination of Sunset Yellow FCF, Allura Red AC, Quinoline Yellow WS, and Tartrazine in Food Samples by RP-HPLC / H. Alp, D. Başkan, A. Yaşar, N. Yayli, Ü. Osak, M. Osak // Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 36. – P. 1-6. DOI: 10.1155/2018/6486250.

138. Arabkhani, P. Nanostructured magnetic graphene oxide-UIO-66 sorbent for ultrasound-assisted dispersive solid-phase microextraction of food colorants on soft drinks, candies, and pastilles prior to HPLC analysis / P. Arabkhani, N. Sadegh, A. Asfaram // Microchemical Journal. – 2023. – V. 184. – P. 1-11. DOI: 10.1016/j.microc.2022.108149.

139. Khalikova, M. On-line SPE-UHPLC method using fused core columns for extraction and separation of nine illegal dyes in chilli-containing spices / M. Khalikova, D. Šatínský, T. Šmidrkalová, P. Solich // Talanta. – 2014. – V. 130. – P. 433-441. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.038.

140. Périat, A. SWATH-MS screening strategy for the determination of food dyes in spices by UHPLC-HRMS / A. Périat, S. Bieri, N. Mottier // Food Chemistry: X. – 2019. – V. 1. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.fochx.2019.100009.

141. Yuan, Z. Flower-like layered double hydroxide-modified stainless-steel fibers for online in-tube solid-phase microextraction of Sudan Dyes / Z. Yuan, W. Zhou, Z. Chen // Journal of Separation Science. – 2020. – V. 43, № 7. – P. 1316-1322. DOI: 10.1002/jssc.201900831.

142. He, G. A dilute-and-shoot based SWATH-MS approach for rapid analysis of 23 synthetic dyes in spices / G. He, X. Hou, M. Han, S. Qiu, Y. Li, S. Qin, B. Qiu, M. Liang // Journal of Food Composition and Analysis. – 2023. – V. 115. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104878.

143. Wang, W. Determination of Trace Rhodamine B in Chili Oil by Deep Eutectic Solvent Extraction and an Ultra High-Performance Liquid Chromatograph Equipped with a Fluorescence Detector / W. Wang, Y. Du, Z. Xiao, Y. Li, B. Li, G. Yang // Analytical Sciences. – 2017. – V. 33, № 6. – P. 715-717. DOI: 10.2116/analsci.33.715.

144. Pirok, B.J. Characterization of synthetic dyes by comprehensive two-dimensional liquid chromatography combining ion-exchange chromatography and fast ion-pair reversed-phase chromatography / B.J. Pirok, J. Knip, M.R. van Bommel, P.J. Schoenmakers // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1436. – P. 141-146. 10.1016/j.chroma.2016.01.070.

145. Kiseleva, M.G. Optimization of Conditions for the HPLC Determination of Synthetic Dyes in Food // M.G. Kiseleva, V.V. Pimenova, K.I. Eller // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2003. – V. 58, № 7. – P. 685-690. DOI: 10.1023/a:1024716322120.

146. Bişgin, A.T. Ion-pair solvent-based liquid–liquid microextraction and spectrophotometric determination of E102, E110, E124, E129 and E133 in confectioneries and beverages / A.T. Bişgin // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2023. – V. 20. – P. 2089-2100. DOI: 10.1007/s13738-023-02830-w.

147. Bişgin, A.T. Vortex-assisted sequential liquid-phase micro-extraction of E127 and E129 in foodstuffs and pharmaceuticals // A.T. Bişgin // *Microchemical Journal*. – 2023. – V. 187. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.microc.2023.108420.

148. Zahedi, M. Validation of an analytical method for determination of eight food dyes in beverage and fruit roll-ups by ion-pair HPLC-DAD / M. Zahedi, A. Shakerian, E. Rahimi, R.S. Chaleshtori // *Journal of Shahrekord University of Medical Sciences*. – 2020. – V. 22, № 3. – P. 126-134. DOI: 10.34172/jsums.2020.20.

149. Faraji, M. An Ion-pair Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Simultaneous Determination of Synthetic Dyes in Ice Cream Samples by HPLC / M. Faraji, B.N. Sahneh, R. Javanshir // *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. – 2017. – V. 4, № 2. – P. 213-225. DOI: 10.22036/ABCR.2017.70877.1129.

150. Stachová, I. Determination of green, blue and yellow artificial food colorants and their abuse in herb-coloured green Easter beers on tap / I. Stachová, I. Lhotská, P. Solich, D. Šatínský // *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control*

Expo Risk Assess. – 2016. – V. 33, № 7. – P. 1138-1146. DOI: 10.1080/19440049.2016.1200198.

151. Hun, Q. Rapid determinayion of seven synthenic dyes in casual snacks based on packed-fibers solid-pashe extraction coupled with HPLC-DAD / Q. hun, Y. Sun, K. Shen, Y. Yan, X. Kang // Food Chamistry. – 2021. – V. 347. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129026.

152. Iammarino, M. Simultaneous determination of twelve dyes in meat products: development and validation of an analytical method based on HPLC-UV-diode array detection / M. Iammarino, A. Mentana, D. Centonze, C. Palermo, M. Mangiacotti, A.E. Chiaravalle // Food Chemistry. – 2019. – V. 285. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.01.133.

153. Sebaei, A.S. Determination of seven illegal dyes in Egyptian spices by HPLC with gel permeation chromatography clean up / A.S. Sebaei, M.I. Youssif, A.A.-M. Ghazi // Journal of Food Composition and Analysis. – 2019. – V. 84. – P. 1-6. DOI: 10.1016/j.jfca.2019.103304.

154. Bento, W.A.S. Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC / W.A.S. Bento, B.P. Lima, A.P.S. Paim // Food Chemistry. – 2015. – V. 183. – P. 154-160. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.050.

155. Ozak, S.S. Ultrasound-assisted hydrophobic deep eutectic solvent based solid-liquid microextraction of Sudan dyes in spice samples / S.S. Ozak, Y. Yilmaz // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – V. 236. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118353.

156. Iammarino, M. Chromatographic determination of 12 dyes in meat products by HPLC-UV-DIODE array detection / M. Iammarino, A. Mentana, D. Centonze, C. Palermo, M. Mangiacotti, A E. Chiaravalle // MethodsX. – 2019. – V. 6. – P. 856-861. DOI: 10.1016/j.mex.2019.04.018.

157. Nussbaum, L. A simple method to quantify azo dyes in spices based on flow injection chromatography combined with chemometric tools / L. Nussbaum, N. Llamas, P. Chocholouš, M.S. Rodriguez, H. Sklenařova, P. Solich,

C.D. Anibal, C.C. Acebal // Journal of Food science and Technology. – 2022. – V. 57, № 7. – P. 2764-2775. DOI: 10.1007/s13197-021-05299.

158. Bogdanova, P. A surfactant-mediated microextraction of synthetic dyes from solid-phase food samples into the primary amine-based supramolecular solvent / P. Bogdanova, C. Vakh, A. Bulatov // Food Chemistry. – 2022. – V. 380. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131812.

159. Lee, S.-J. Improvement of analytical method for three azo dyes in processed milk and cheese using HPLC-PDA / S.-J. Lee, X. Han, X. Men, G. Oh, S.-I. Choi, O.-H. Lee // Food Chemistry: X. – 2023. – V. 18. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.fochx.2023.100713.

160. Liu, X. Analysis of water-soluble azo dyes in soft drinks by high resolution UPLC–MS / X. Liu, J.L. Yang, J.H. Li, X.L. Li, J. Li, X.Y. Lu, J.Z. Shen, Y.W. Wang, Z.H. Zhang // Food Additives & Contaminants: Part A. – 2011. – V. 28, № 10. – P. 1315-1323. DOI: 10.1080/19440049.2011.604795.

161. Pauk, V. Unified chromatography Mass-spectrometry as a versatile tool for determination of food dyes / V. Pauk, M. Krejčí, K. Lemr // Analytica Chimica Acta. – 2021. – V. 1157. – P. 1-11. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338401.

162. Tsai, C.-F. Determination of 20 synthetic dyes in chili powders and syrup-preserved fruits by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / C.-F. Tsai, C.-H. Kuo, D.-Y.-C. Shih // Journal of Food and Drug Analysis. – 2015. – V. 23, № 3. – P. 453-462. DOI: 10.1016/j.jfda.2014.09.003.

163. Guerra, E. Miniaturized matrix solid-phase dispersion followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the quantification of synthetic dyes in cosmetics and foodstuffs used or consumed by children / E. Guerra, G. Alvarez-Rivera, M. Llompарт, C. Garcia-Jares // Journal of Chromatography A. – 2017. – V. 1529. – P. 29-38. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.10.063.

164. Guerra, E. Simultaneous determination of preservatives and synthetic dyes in cosmetics by single-step vortex extraction and clean-up followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry / E. Guerra, G. Alvarez-

Rivera, M. Llompart, C. Garcia-Jares // *Talanta*. – 2018. – V. 188. – P. 251-258. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.05.054.

165. Moreno-González, D. Determination of Sudan dyes in chili products by micellar electrokinetic chromatography-MS/MS using a volatile surfactant / D. Moreno-González, P. Jáč, F. Švec, L. Nováková // *Food Chemistry*. – 2020. – V. 310. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125963.

166. Tamim, A.A. Fast and simple method for the detection and quantification of 15 synthetic dyes in sauce, cotton candy, and pickle by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / A.A. Tamim, M. AlRabeh, A.A. Tamimi, A.A. Ajlan, A. Alowaifeer // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 13. – P. 3882-3888. DOI: 10.1016/j.arabjc.2019.09.008.

167. Arroyo Negrete, M.A. Determination of sulfonated azo dyes in chili powders by MALDI-TOF MS / M.A. Arroyo Negrete, K. Wrobel, B.E. Yanez, A.R. Corrales Escobosa, F.J. Acevedo Aguilar, K. Wrobel // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 411, № 22. – P. 5833-5843. DOI: 10.1007/s00216-019-01965-1.

168. Sun, H.W. Determination of banned 10 azo-dyes in hot chili products by gel permeation chromatography-liquid chromatography-electrospray ionization-tandem massspectrometry / H.W. Sun, F.C. Wang, L.F. Ai // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1164. – P. 120-128. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.06.075.

169. GB5009.35-2016. National standart of the people's Republic of Cnina. National Food Safety Standard - Determination of synthetic colorants in food stuffs. – China: National Health and Family Planning Commission, 2016. – 11 p.

170. Nambiar, A.P. Simultaneous densitometric determination of eight food colors and four sweeteners in candies, jellies, beverages and pharmaceuticals by normal-phase high performance thin-layer chromatography using a single elution protocol / A.P. Nambiar, M. Sanyal, P.S. Shrivastav // *Journal of Chromatography A*. – 2018. – V. 1572. – P. 152-161. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.08.059.

171. Dorina, C. Fish roe sample preparation for sunthetic food dyes determination by HPTLC / C. Dorina, B. Mihaela; A. Cobzac, S. Codruta // *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*. – 2021. – V. 66, № 2. – P. 265-275. DOI: 10.24193/subbchem.2021.02.23.

172. Kourani, K. Detection of synthetic food color “Metanil Yellow” in sweets: a systematic approach // K. Kourani, N. Kapoor, A. Badiye, R.K. Shukla // *Journal of Planar Chromatography*. – 2020. – V. 33. – P. 413-418. DOI: 10.1007/s00764-020-00046-9.

173. Gholami, Z. Identification of Synthetic Dyes in Traditional Juices and Beverages in Shiraz, Iran / Z. Gholami, M.H. Marhamatizadeh, S.M. Mazloomi, M. Rashedinia, S. Yousefinejad // *International Journal of Nutrition Sciences*. – 2021. – V. 6, № 1. – P. 39-44. DOI: 10.30476/IJNS.2021.90161.1120.

174. Dilrukshi, P.G.T. Identification of Synthetic Food Colours in Selected Confectioneries and Beverages in Jaffna District, Sri Lanka / P.G.T. Dilrukshi, H. Munasinghe, A.B.G. Silva, P.G.S.M. De Silva // *Journal of Food Quality*. – 2019. – V. 2019. – P. 1-8. DOI: 10.1155/2019/7453169.

175. Ghajarbeygi, P. Assessment of Sodium Benzoate and Potassium Sorbate Preservatives and Artificial Color in Bulk Tomato Paste Samples in Qazvin, Iran / P. Ghajarbeygi, A.R. Niaraki, A.S. Abkenar, R. Mahmoudi, F. Jalilevand, A.S. Niaraki, A. Alizadeh // *Journal of Chemical Health Risks*. – 2022. – V. 12, № 3. – P. 501-507. DOI: 10.22034/JCHR.2022.1948285.1481.

176. Moghadasi, M. The Prevalence of Synthetic Color in Saffron and Sweet Products (Yellow Halvah, Candy and Crystallized Sugar) Supplied in Store of Hamadan City Using Thin Layer Chromatography (TLC) / M. Moghadasi, A. Rahimi, A. Heshmati // *Pajohan Scintifict Journal*. – 2019. – V. 17, № 3. – P. 31-36. DOI: 10.21859/psj.17.2.31.

177. Gold, I.L. Thin Layer Chromatographic Techniques for Detection of Sudan Dyes in Palm Oil / I.L. Gold, O.B. Imoisi, O.I. Akpose // *Journal of Chemical Society of Nigeria*. – 2023. – V. 48, № 2. – P. 382-388. DOI: 10.46602/jcsn.v48i2.877.

178. Moreno-González, D. Determination of Sudan dyes in chili products by micellar electrokinetic chromatography-MS/MS using a volatile surfactant / D. Moreno-González, P. Jáč, F. Švec, L. Nováková // Food Chemistry. – 2020. – V. 310. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125963.

179. М 04-48-2012 "Безалкогольная, соковая, винодельческая ликероводочная и пивоваренная продукция. Методика измерений массовой концентрации синтетических пищевых красителей методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза "КАПЕЛЬ". – СПб.: Люмекс, 2012. – 44 с.

180. Bolshakov, D.S. Capillary Electrophoresis in Assessing the Quality and Safety of Foods / D.S. Bolshakov, V.G. Amelin // Journal Analytical Chemistry. – 2023. – V. 78. – P. 815-855. DOI: 10.1134/S106193482307002X.

181. Толоконцева, Е.О. Определение красителя "Красный очаровательный АС" (E129) в напитках методом капиллярного электрофореза / Е.О Толоконцева, О.С. Половецкая // Modern science. – 2021. – №11-1. – С. 37-40.

182. Voeten, R.L.C. Capillary electrophoresis: trends and recent advances / R.L.C. Voeten, I.K. Ventouri, R. Haselberg, G.W. Somsen // Analytical Chemistry. – 2018. – V. 90. – P. 1464-1481. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b00015.

183. Lahouidak, S. Analysis of Food Additives by Capillary Electrophoresis, Capillary Electrophoresis in Food Analysis / S. Lahouidak, M. Zougagh, Á. Ríos // Current and Future Developments in Food Science. – 2022. – V. 2. – P. 252-290. DOI: 10.2174/9789815036152122020011.

184. Hernández-Mesa, M. Chemical Food Safety Applications of Capillary Electrophoresis Methodologies / M. Hernández-Mesa, F.J. Lara, D. Moreno-González, G. Dervilly, A.M. García-Campaña // Current and Future Developments in Food Science. – 2022. – V. 2. – P. 388-449. DOI: 10.2174/9789815036152122020015.

185. Толоконцева, Е.О. Количественное определение содержания синтетических пищевых красителей в напитках / Е.О. Толоконцева, О.С. Половецкая, М.Б. Никишина // Modern Science. – 2021, № 11-3. – С. 40-44.

186. Yi, J. Sensitive Simultaneous Determination of Synthetic Food Colorants in Preserved Fruit Samples by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection / J. Yi, L. Zeng, Q. Wu, L. Yang, T. Xie // Food Analytical Methods. – 2018. – V. 11. – P. 1608-1618. DOI: 10.1007/s12161-017-1141-6.

187. Smirnova, S.V. Extraction and determination of synthetic food dyes using tetraalkylammonium based liquid-liquid extraction / S.V. Smirnova, K.A. Lyskovtseva, I.V. Pletnev // Microchemical Journal. – 2021. – V. 162. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105833.

188. Lipskikh, O.I. Voltammetric determination of Tartrazine in food / O.I. Lipskikh, A.A. Nikolaeva, E.I. Korotkova // Journal Analytical Chemistry. – 2017. – V. 72. – P. 396-401. DOI: 10.1134/S1061934817040062.

189. Nangare, S.N. Structural design of nanosizemeta-organic framework-based sensors for detection of organophosphorus pesticides in food and water samples: current challenges and future prospects / S.N. Nangare, S.R. Patil, A.G. Patil, Z.G. Khan, P.K. Deshmukh, R.S. Tade, M.R. Mahajan, S.B. Bari, P.O. Patil // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2021. – V. 5. – P. 729-764. DOI: 10.1007/s40097-021-00449-y.

190. Khand, N.H. Functional  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructure-based electrochemical sensor for direct determination of ascorbic acid in pharmaceutical samples / N.H. Khand, I.M. Palabiyik, J.A. Buledi, S. Ameen, A.F. Memon, T. Ghumro, A.R. Solangi // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2021. – V. 11. – P. 455-468. DOI: 10.1007/s40097-020-00380-8.

191. Massah, R.T. Sensitive Electrochemical Sensor Based On an Aminated MIL-101(Cr)MOF for the Detection of Tartrazine / R.T. Massah, S.L. Zambou Jiokeng, J. Liang, E. Njanja, T.M. Ma Ntep, A. Spiess, L. Rademacher, C.

Janiak, I.K. Tonle // ACS Omega. – 2022. – V. 7, № 23. – P. 19420–19427. DOI: 10.1021/acsomega.2c01106.

192. Lipskikh, O.I. Simultaneous voltammetric determination of Brilliant Blue FCF and Tartrazine for food quality control / O.I. Lipskikh, E.I. Korotkova, J. Bareka, V. Vyskocilb, M. Saqibc, E.P. Khristunova // Talanta. – 2020. – V. 218. – P. 1-7. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121136.

193. Alizadeh, M. Recent advantages in electrochemical monitoring for the analysis of amaranth and carminic acid as food color / M. Alizadeh, E. Demir, N. Aydogdu, N. Zare, F. Karimi, S.M. Kandomal, H. Rokni, Y. Ghasemi // Food and Chemical Toxicology. – 2022. – V. 163. – P. 1-12. DOI: 10.1016/j.fct.2022.112929.

194. Pogacean, F. Graphene/TiO<sub>2</sub>-Ag Based Composites Used as Sensitive Electrode Materials for Amaranth Electrochemical Detection and Degradation / F. Pogacean, M.-C. Rosu, M. Coros, L. Magerusan, M. Moldovan, C. Sarosi, A.-S. Porav, R.-I. Stefan-van Staden, S. Pruneanu // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – V. 165, № 8. – P. B3054-B3059. DOI: 10.1149/2.0101808jes.

195. Tahtaisleyen, S. Electrochemical determination of tartrazine using a graphene/Poly(L-phenylalanine) modified pencil graphite Electrode / S. Tahtaisleyen, O. Gorduk, Y. Sahin // Analytical Letters. – 2020. – V. 53, № 11. – P. 1683-1703. DOI: 10.1080/00032719.2020.1716242.

196. Wang, P. Simple and rapid determination of tartrazine using poly(l-arginine)/electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode / P. Wang, X. Liu, Q. Hu, H. Gao, W. Ma // International Journal of Electrochemical Science. – 2020. – V. 15. – P. 8901-8912. DOI: 10.20964/2020.09.83.

197. de Lima, L.F. Nickel (II) phthalocyanine-tetrasulfonic-Au nanoparticles nanocomposite film for tartrazine electrochemical sensing / L.F. de Lima, C.C. Maciel, A.L. Ferreira, J.C. de Almeida, M. Ferreira // Materials Letters. – 2020. – V. 262. – P. 1-5. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.127186.

198. Akkapinyo, C. Disposable Electrochemical Sensor for Food Colorants Detection by Reduced Graphene Oxide and Methionine Film Modified Screen Printed Carbon Electrode / C. Akkapinyo, K. Subannajui, Y. Poo-arporn, R.P. Poo-arporn // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – P. 1-18. DOI: 10.3390/molecules26082312.

199. Balram, D. Ultrasensitive detection of food colorant sunset yellow using nickel nanoparticles promoted lettuce-like spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  anchored GO nanosheets / D. Balram, K.-Y. Lian, N. Sebastian, F.S. Al-Mubaddel, M.T. Noman // *Food and Chemical Toxicology*. – 2022. – V. 159. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.fct.2021.112725.

200. Zhang, Q. An electrochemical method for determination of amaranth in drinks using functionalized graphene oxide/chitosan/ionic liquid nanocomposite supported nanoporous gold / Q. Zhang, W. Cheng, D. Wu, Y. Yang, X. Feng, C. Gao, L. Meng, X. Shen, Y. Zhang, X. Tang // *Food Chemistry*. – 2022. – V. 367. – P. 1-8. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130727.

201. Shaikshavali, P. A powerful electrochemical sensor based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles-multiwalled carbon nanotubes hybrid for the effective monitoring of sunset yellow in soft drinks / P. Shaikshavali, T.M. Reddy, N.A. Lakshmi, O. Hussain, G. Venkataprasad, G.T. Venu // *Journal of Food Measurement and Characterization*. – 2020. – V. 14. – P. 3319-3332. DOI:10.1007/s11694-020-00569-z.

202. Hareesha, N. Electrochemical Analysis of Indigo Carmine in Food and Water Samples Using a Poly(Glutamic Acid) Layered Multi-walled Carbon Nanotube Paste Electrode / N. Hareesha, J. Manjunatha, B. Amrutha, P. Pushpanjali, M. Charithra, N. Prinith Subbaiah // *Journal of Electronic Materials*. – 2021. – V. 50. – P. 1230-1238. DOI:10.1007/s11664-020-08616-7.

203. Shahidi, S.A. Electrochemical Analysis of Sunset Yellow Based on  $\text{NiO-SWCNTs}$  NC/IL Modified Carbon Paste Electrode in Food Samples / S. Shahidi, P. Ebrahimi, T. Zabihpour, S. Naghizadeh Raeisi // *Journal of Food Biosciences and Technology*. – 2021. – V. 11, № 2. – P. 11-22.

204. Bijad, M. An electrochemical amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples / M.Bijad, H. Karimi-Maleh, M. Farsi, S.-A. Shahidi // *Journal of Food Measurement and Characterization*. – 2018. – V. 12. – P. 634-640. DOI:10.1007/s11694-017-9676-1.

205. Deroco, P.B. Selective and simultaneous determination of indigo carmine and allura red in candy samples at the nano-concentration range by flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection / P.B. Deroco, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho // *Food Chemistry*. – 2018. – V. 247. – P. 66-72. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.12.006.

206. State, R.G. Rapid and sensitive electrochemical determination of tartrazine in commercial food samples using IL/AuTiO<sub>2</sub>/GO composite modified carbon paste electrode / R.G. State, J. (K.). Frederick van Staden, R.N. State, F. Papa // *Food Chemistry*. – 2022. – V. 385. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132616.

207. Güray, T. Spectrophotometric Determination of Sunset Yellow (E-110) in Powdered Beverages and Pharmaceutical Preparations after Cloud Point Extraction Method / T. Güray // *JOTCSA*. – 2018. V. 5, № 2. – P. 479-492. DOI:10.18596/jotcsa.349382.

208. Zhang, R. The simultaneous detection of food dyes from different samples in a 96-well plate by spectrophotometry / R. Zhang, M. Zhang, Y. Zhang, H. Yan, X. Li, W.H. Xie // *Analytical Methods*. – 2019. – V. 11, № 45. – P. 5793-5802. DOI: 10.1039/C9AY01810G.

209. Bişgin, A.T. Simultaneous Preconcentration and determination of Rhodamine B and Brilliant Blue / A.T. Bişgin, Y. Sürme, M. Uçan, I. Narin // *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. – 2020. – V. 44. – P. 695-705. DOI: 10.1007/s40995-020-00892-6.

210. Özkantar, N. Spectrophotometric detection of rhodamine B in tap water, lipstick, rouge, and nail polish samples after supramolecular solvent

microextraction / N. Özkantar, M. Soylak, M. Tüzen // Turkish Journal of Chemistry. – 2017. – V. 41, № 6. – P. 987-994. DOI: 10.3906/kim-1702-72.

211. Mukherjee, S. An Ultraviolet-Visible Spectrophotometric Approach to Establish a Method for Determining the Presence of Rhodamine B in Food Articles / S. Mukherjee, A. Ghati, G. Paul // ACS Food Science & Technology – 2021. – V. 1, № 9. – P. 1615-1622. DOI: 10.1021/acsfoodscitech.1c00172.

212. Erbas, Z. Determination of Rhodamine B by UV-Vis spectrophotometry in cosmetics after microextraction by using heat-induced homogeneous liquid-liquid extraction method / Z. Erbas, M. Soylak // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2022. – V. 19. – P.3935-3942. DOI: 10.1007/s13738-022-02579-8.

213. Dumana, S. Ultrasound-assisted magnetic solid phase microextraction of patent blue V on magnetic multiwalled carbon nanotubes prior to its spectrophotometric determination / S. Dumana, Z. Erbas, M. Soylak // Microchemical Journal. – 2020. – V. 159. – P. 1-7. DOI:10.1016/j.microc.2020.105468.

214. Arabkhani, S. Rapid determination of metanil yellow in turmeric using a molecularly imprinted polymer dispersive solid-phase extraction and visible light spectrophotometry / S. Arabkhani, S. Pourmoslemi, A.L. Harchegani // Food Chemistry. – 2022. – V. 380. – P. 1-7. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132120.

215. Haque, F. UV-Vis Spectroscopy for Food Analysis In: Khan, M.S., Shafiur Rahman, M. (eds) Techniques to Measure Food Safety and Quality / F. Haque, S.Y. Bubli, M.S. Khan // Springer, Cham. – 2021. – P. 169-194. DOI: 10.1007/978-3-030-68636-9\_8.

216. Bordagaray, A. Simultaneous determination of food colorants in liquid samples by UV-Visible spectroscopy and multivariate data analysis using a reduced calibration matrix / A. Bordagaray, S. Dávila, R. Garcia-Arrona, M. Vidal, M. Ostra // Journal of Chemometrics. – 2019. – V. 33, № 10. – P. 1-10. DOI:10.1002/cem.317.

217. Kanberoglu, G.S. Developing a new and simple ultrasoundassisted emulsification liquid phase microextraction method built upon deep eutectic solvents for Patent Blue V in syrup and water samples / G.S. Kanberoglu, E. Yilmaz, M. Soylak // *Microchemical Journal*. – 2019. – V. 145. – P. 813-818. DOI: 10.1016/j.microc.2018.11.053.
218. Dudkina, A.A. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix / A.A. Dudkina, T.N. Volgina, N.V. Saranchina, N.A. Gavrilenko, M.A. Gavrilenko // *Talanta*. – 2019. – V. 202. – P. 186-189. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.04.055.
219. Gavrilenko, N.A. Visual determination of malachite green in sea fish samples / N.A. Gavrilenko, T.N. Volgina, E.V. Pugachev, M.A. Gavrilenko // *Food Chemistry*. – 2019. – V. 274. – P. 242-245. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.08.139.
220. Bişgin, A.T. Single and Simultaneous Solid-Phase Extraction and UV-Vis Determination for Monitoring E129, E133 and E110 in Foodstuffs / A.T. Bişgin // *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. – 2021. – V. 45. – P.163-175. DOI: 10.1007/s40995-020-00989-y.
221. Turak, F. Validated Spectrophotometric Methods for Simultaneous Determination of Food Colorants and Sweeteners / F. Turak, M.U. Ozgur // *Journal of Chemisrty*. – 2013. – V. 1. – P. 1-9. DOI: 10.1155/2013/127847.
222. Шестопалова, Н.Б. Определение синтетических пищевых красителей E102 и E110 при совместном присутствии / Н.Б. Шестопалова, М.В. Петрович, Р.К. Чернова // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2016. – Т. 16, №. 3. – С. 247-252. DOI: 10.18500/1816-97752016-16-3-247-253.
223. Rastogi, S.D. Simultaneous Determination of Acetaminophen and Synthetic Color(s) by Derivative Spectroscopy in Syrup Formulations and Validation by HPLC: Exposure Risk of Colors to Children / S.D. Rastogi, S. Dixit, A. Tripathi, M. Das // *AAPS PharmSciTech*. – 2015. – V. 16. – P. 505-517. DOI: 10.1208/s12249-014-0228-2.

224. Sharma, K. Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters / K. Sharma, A.K. Dalai, R.K. Vyas // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2018. – V. 34, №. 1. – P. 107-134. DOI: 10.1515/revce-2016-0042.

225. Asfaram, A. Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions / A. Asfaram, M. Ghaedi, G.R. Ghezelbash, F. Pepe // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2017. – V. 139. – P. 219-227. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.01.043.

226. Bagheri, A.R. Design and construction of nanoscale material for ultrasonic assisted adsorption of dyes: Application of derivative spectrophotometry and experimental design methodology / A.R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, R. Jannesar, A. Goudarzi // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2017. – V. 35. – P. 112-123. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.09.008.

227. Dil, E.A. Optimization of process parameters for determination of trace Hazardous dyes from industrial wastewaters based on nanostructures materials under ultrasound energy / E.A. Dil, M. Ghaedi, A. Asfaram, F. Mehrabi, A.A. Bazrafshan // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – V. 40. – P. 238-248. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.07.022.

228. Силаев, Д.В. Определение синтетических пищевых красителей E110 и E124 при совместном присутствии методом Фирордта и производной спектрофотометрии / Д.В. Силаев, Н.Б. Шестопалова, Ю.А. Фомина, Т.Ю. Русанова // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2019. – Т. 19, №. 3. – С. 257-267. DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-3-257-267.

229. Sadeghi, S. Simultaneous determination of Brilliant Green and Crystal Violet dyes in fish and water samples with dispersive liquid-liquid micro-extraction using ionic liquid followed by zero crossing first derivative spectrophotometric analysis method / S. Sadeghi, Z. Nasehi // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 201. – P. 134-142. DOI: 10.1016/j.saa.2018.04.061.

230. Silaev, D.V. Application of chemometric algorithms for spectrophotometric determination of synthetic food colors E110 and E124 / D.V. Silaev, N.B. Shestopalova, Yu.A. Fomina, T.Yu. Rusanova // ChemChemTech. – 2022. – V. 65, № 2. – P. 50-59. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502/6497.

231. Водова, Ю.М. Твердофазно-спектрофотометрическое определение синтетических пищевых красителей в кондитерских изделиях с использованием полиметакрилатной матрицы / Ю.М. Водова, Д.Э. Усатова // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7-ми томах, Томск, 27-30 апреля 2021 года / Под редакцией И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – С. 59-61, 63, 179-181.

232. Плешак, Е.М. Экстракционно-фотометрическое определение синтетических пищевых красителей в жидких пищевых продуктах / Е.М. Плешак, С.М. Лещев, Е.И. Ролянских, Л.Л. Белышева, М.Ф. Заяц // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24, № 3. – P. 186-194. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.3.004.

233. Lyskovtseva, K.A. Extraction and Determination of Synthetic Food Dyes in an Aqueous Biphasic System Based on Tetrabutylammonium Bromide / K.A. Lyskovtseva, G.B. Eldyaeva, S.V. Smirnovaa, I.V. Pletnev // Journal of Analytical Chemistry. – 2022. – V. 77, №. 10. – P. 1236-1246. DOI: 10.1134/S1061934822100100.

234. Smirnova, S.V. Extraction and determination of synthetic food dyes using tetraalkylammonium based liquid-liquid extraction / S.V. Smirnova, K.A. Lyskovtseva, I.V. Pletnev // Microchemical Journal. – 2021. – V. 162. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105833.

235. Липских, О.И. Определение кармуазина в безалкогольных напитках методом вольтамперометрии / О.И. Липских, Е.И. Короткова, Е.В.

Дорожко, К.В. Дёрина, О.А. Воронова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82, № 6. – С. 22-26.

236. Bevziuk, K. Spectrophotometric and theoretical studies of protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R / K. Bevziuk, A. Chebotarev, A. Koicheva, D. Snigur // Journal of Molecular Structure. – 2017. – V. 1144. – P. 216-224. DOI: 10.1016/j.molstruct.2017.05.001.

237. Хальзова С.А. Определение эритрозина и индигокармина в жидких средах модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / С.А. Хальзова, А.Н. Зяблов // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств. – 2022. – С. 581-586.

238. Didukh, S. Determination of Cobalt in Soils and Natural Waters Using Silica Gel Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Nitroso-N-Salt / S. Didukh, V. Losev, A. Mukhina, A. Trofimchuk, P. Nesterenko // Chemistry Education Research and Practice. – 2018. – V. 2, №1. – P. 1-10.

239. Дидух-Шадрина, С.Л. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия / С.Л. Дидух-Шадрина, В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74, №8. – С. 574-579. DOI: 10.1134/S0044450219080061.

240. Didukh-Shadrina, S.L. Preconcentration and Determination of Nickel ions using Silica with Functional Groups of Sulfonic Derivatives of Nitroso Naphthols / S.L. Didukh-Shadrina, V.N. Losev, A.N. Mukhina, A.K. Trofimchuk // Methods and objects of chemical analysis. – 2019. – V. 14, №1. – P. 30-36. DOI: 10.17721/moca.2019.30-36.

241. Чеботырев, А.Н. Кислотно-основные и цветометрические характеристики пищевого красителя Желтый «солнечный закат» / А.Н. Чеботырев, Е.В. Бевзюк, Н.М. Христова, Е.А. Столовник // Вестник Одесский Национальный Университет, Химия. – 2014. – Т. 19, №2. – С. 50-57. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.2(50).38964.

242. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 302 с.
243. Kosmulski, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update / M. Kosmulski // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2018. – № 251. – P. 115-138. DOI: 10.1016/j.cis.2017.10.005.
244. Shen, J. Points of Zero Charge and Intrinsic Equilibrium Constants of Silica-Magnetite Composite Oxides / J. Shen, A.D. Ebner, J.A. Ritter // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 214, № 2. – P. 333-343. DOI: 10.1006/jcis.1999.6206.
245. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. – М.: Принта, 2008. – 172 с.
246. Chukin, G.D. Structures of aluminium oxide and the catalysts sulfurization for hydrodesulfurization. Reaction Mechanisms / G.D. Chukin. – Moscow: Printa, 2010. – 228 p.
247. Гаврилова, Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.
248. Didukh S., Losev V., Borodina E., Maksimov N., Trofimchuk A., Zaporozhets O. Separation and Determination of Fe(III) and Fe(II) in Natural and Waste Waters Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Tiron // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. – 2017. – V. 2017. – Article ID 8208146, 9 p. DOI: 10.1155/2017/8208146.
249. Дидух, С.Л. Неорганические оксиды с иммобилизованными Феррозином и Ференом С для сорбционно-спектроскопического определения железа(II) / С.Л. Дидух, В.Н. Лосев, А.Н. Мухина, А.К. Трофимчук // *Журнал аналитической химии*. – 2018. – Т. 73, №3. – С. 189-197. DOI: 10.7868/S0044450218030039.
250. Дидух-Шадрина, С.Л. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Fe(III) в природных водах с использованием кремнезема, послойно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ферроном /

О.В. Буйко, В.Н. Лосев // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2020. – Т. 13, №3. – С. 349-362. DOI: 10.17516/1998-2836-0188.

251. Losev, V.N. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination / V.N. Losev, S.L. Didukh-Shadrina, A.S. Orobyeva, S.I. Metelitsa, A.S. Samoilo, A.M. Zhizhaev, A.K. Trofimchuk // Journal of Hazardous Materials. 2021. – V. 407, 12438367. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124383.