



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Дудкина Анна Александровна

**ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ И АЗОКРАСИТЕЛЕЙ
ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ
МАТРИЦУ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2022

Работа выполнена в отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент Гавриленко Михаил Алексеевич

Официальные оппоненты:

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии, Институт химии, «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского», г. Самара

Бакибаев Абдигали Абдимананович, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Защита диссертации состоится «11» октября 2022 г. в 14.30 часов на заседании Диссертационного совета ДС.ТПУ.08 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050 Томск, проспект Ленина, 43а

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «___»_____2022

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.08



Дорожко Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтетические органические красители используют в пищевой промышленности для окрашивания пищевых продуктов, напитков или кондитерских изделий. Натуральные красители нестабильные и легко разлагаются при солнечном свете, перепадах температуры или ненадлежащих условиях хранения, поэтому использование синтетических органических красителей считается надежным и экономичным способом окрашивания пищевых продуктов. Красители обладают выраженным светопоглощением в видимой области спектра, поэтому распространенным методом их определения является спектрофотометрия. Прямое измерение поглощения подходит для определения большинства красителей после пробоподготовки, направленной на отделение фоновой матрицы. Однако матричный эффект существенно влияет на обеспечение правильности результатов измерений при использовании спектрофотометрического метода для определения красителей в различных по консистенции пищевых продуктах. Применение полиметакрилатного оптического сенсора, сочетающего в себе возможности твердофазной экстракции синтетического красителя и его спектрофотометрического определения непосредственно в твердой фазе, позволяет минимизировать погрешности при концентрировании, отделении и измерении содержания красителей, обеспечивает достоверность и воспроизводимость получаемых результатов измерений. В данной работе твердофазная экстракция выбранных синтетических пищевых красителей азо- и трифенилметанового рядов в полиметакрилатную матрицу использована для их извлечения и последующего колориметрического или спектрофотометрического определения.

Цель исследования: выявление основных факторов, определяющих закономерности твердофазной экстракции синтетических пищевых красителей в объем полиметакрилатной матрицы для их визуального или спектрофотометрического определения, в том числе при их совместном присутствии.

Для достижения поставленной цели, необходимо выполнить следующие задачи:

1. Изучение твердофазной экстракции пищевых азо- и трифенилметановых синтетических красителей в прозрачную полиметакрилатную матрицу в качестве твердого экстрагента.
2. Определение аналитических свойств иммобилизованных красителей в полиметакрилатной матрице в зависимости от pH раствора, времени экстракции, природы красителя.
3. Разработка алгоритмов твердофазно-спектрофотометрического определения синтетических красителей в пищевых продуктах и напитках, в том числе при их совместном присутствии.

Научная новизна. Впервые исследовано влияние иммобилизации в полиметакрилатной матрице (ПММ) на химико-аналитические свойства азо- и трифенилметановых синтетических красителей. Разработан новый аналитический подход на основе применения ПММ в качестве аналитической среды для твердофазной спектрофотометрии, которая позволяет сочетать в себе пробоподготовку и определение красителей в диапазоне 0.1 – 25.0 мг/дм³ с пределом обнаружения до 0.01 мг/дм³. Использование ПММ в качестве колориметрического сенсора для определения синтетических красителей позволяет проводить колориметрическое полуколичественное определение красителей путем сравнения их окраски с цветометрической шкалой. Определению азо- и трифенилметановых синтетических красителей не мешают компоненты пищевой матрицы и наличие взвешенных частиц в объекте анализа.

Теоретическая значимость заключается в том, что результаты дополняют научные знания о влиянии условий проведения твердофазной экстракции в объем полиметакрилатной матрицы и способствуют развитию подходов к контролю форм красителей в растворах. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о механизме твердофазной экстракции для ионных форм красителя на поверхность, содержащую карбонильные и карбоксильные группы. Кроме того, отмечено совершенствование пробоподготовки за счет устранения эффекта пищевой матрицы.

Практическое значение работы. Предложена новая полиметакрилатная матрица для быстрого колориметрического и спектрофотометрического определения пищевых красителей без предварительной обработки, пригодная для размещения в портативном приборе для анализа на месте. Предложен алгоритм определения синтетических пищевых красителей в пищевых продуктах и напитках.

Методология и методы диссертационного исследования. В ходе выполнения работ задействовано лабораторное оборудование для рН-метрии, спектрофотометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, изучения кислотно-основных равновесий. Результаты экспериментов обработаны с применением стандартного математического аппарата.

Положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Результаты исследований твердофазной экстракции пищевых синтетических красителей желтый «солнечный закат» E110, понсо 4R E124, кармуазин E122, патентованный синий E131 и синий блестящий E133 в прозрачную полиметакрилатную матрицу в качестве твердого экстрагента, обоснование механизма твердофазной экстракции

2. Закономерности влияния рН, времени контакта и природы красителя на твердофазную экстракцию ПММ.

3. Алгоритмы определения индивидуальных красителей и их смесей в продуктах и напитках для твердофазно-спектрофотометрического и

колориметрического варианта. Минимизация влияния матрицы пищевых продуктов на результаты определения красителей.

Степень достоверности результатов обеспечивается воспроизводимостью синтезов с сохранением выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, интерпретацией полученных результатов с помощью теоретических подходов и сравнение их с литературными данными, использованием современных методов исследования и оборудования с учетом ошибок методов, качественной оценкой экспертов и специалистов.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на следующих конференциях: Высокие технологии в современной науке и технике ВТСНТ, г. Томск, 2018; VII Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 2018; I Международная научная конференция Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития, г. Томск, 2018; Всероссийская научно-методическая конференция Современные технологии, экономика и образование. г. Томск, 2019; XXIII Международный симпозиум им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 2019; 5th International Conference on Food Chemistry and Technology, Los-Angeles, USA, 2019.

Личный вклад автора. Состоит в анализе и поиске литературных данных по теме, постановке целей и задач исследования, проведении и планировании экспериментов, анализе и статистической обработке полученных данных, подготовке публикаций по теме работы. Исследование поддержано Российским научным фондом 18–19–00203 и Программой развития Томского политехнического университета.

Публикации. Результаты работы представлены в 8 научных публикациях, в том числе 3 статьи, входящих в базы данных Scopus и WoS.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части, описывающей методики исследования (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3-5), выводов, списка литературы (128 наименований). Результаты выполнения диссертационной работы изложены на 110 страницах, включая 56 рисунков, 35 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, определена цель работы и задачи, описана научная новизна и практическое значение работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту и общая характеристика работы.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором представлена общая характеристика красителей трифенилметанового ряда и азокрасителей. Описаны методы извлечения синтетических красителей из пищевых матриц. Для определения синтетических красителей используют различные

аналитические методы: спектрофотометрические, электрохимические и хроматографические, включая капиллярный электрофорез. Сформулированы перспективы использования прозрачных полимерных материалов для последовательной пробоподготовки и аналитического спектрофотометрического определения красителей азо- и трифенилметанового ряда.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам и подходам, используемых в диссертационном исследовании, приводятся сведения об используемых в работе реактивах, материалах и аппаратуре. Полиметакрилатную матрицу (ПММ) в виде прозрачной пластины толщиной (0.60 ± 0.04) мм получают радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров. Из исходной пластины вырезают пластины размером 6.0×8.0 мм массой около 0.05 г. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов реагентов и ПММ измеряют на спектрофотометре Shimadzu UV 1800 со стандартным кюветным отделением. Спектрофотометрические измерения ПММ проводят с помощью держателя, который спроектирован и изготовлен методом 3D печати, или кюветы толщиной 1 мм. Держатель позволяет неподвижно зафиксировать ПММ на пути светового пучка в кюветном отделении и проводить измерение аналитического сигнала с помощью стандартного спектрофотометрического оборудования. Экстракция синтетических красителей азо- и трифенилметанового ряда в ПММ и способ измерения поглощения представлена на рисунке 1.

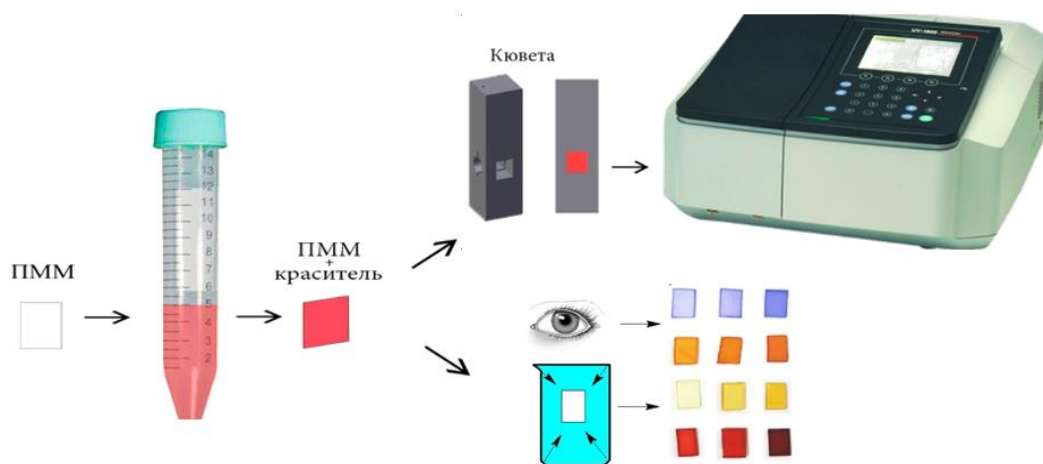


Рисунок 1 – Экстракция синтетических красителей в ПММ и их спектрофотометрическое и колориметрическое определение

Иммобилизацию красителей в ПММ проводят из водного раствора красителя с различной концентрацией и значением pH в статическом режиме. ПММ погружают в раствор на 5-45 минут, затем вынимают, высушивают с помощью фильтровальной бумаги и регистрируют спектры поглощения, измеряя оптическую плотность в максимуме полосы поглощения красителя в ПММ.

Основное содержание работы изложено в 3–5 главах.

Третья глава содержит результаты исследования твердофазной экстракции трифенилметанового ряда E131 и E133 синтетических красителей иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу. Изучены закономерности влияния pH, времени контакта и природы красителя на твердофазную экстракцию в ПММ. Определен ряд факторов, влияющих на полноту твердофазной экстракции и показано, что основным лимитирующим фактором является кислотность среды. В зависимости от pH среды, различные красители могут существовать в нескольких заряженных формах иона.

ТФЭ красителя Патентованный синий E131. Из рисунка 2 можно увидеть, что данный краситель в зависимости от pH среды меняет заряженную форму. В слабо-щелочной и нейтральной средах краситель преимущественно присутствует в форме биполярного аниона $H_2R^\pm$. С увеличением кислотности среды происходит протонирование молекулы красителя и в сильноокислой среде краситель приобретает форму однозарядного катиона H_3R^+ . В работе рассчитан и сопоставлен с литературными данными коэффициент светопоглощения в ПММ для формы $H_2R^\pm$ при длине волны 638 нм. Градуировочная зависимость для красителя E131 представлена на рисунке 3.

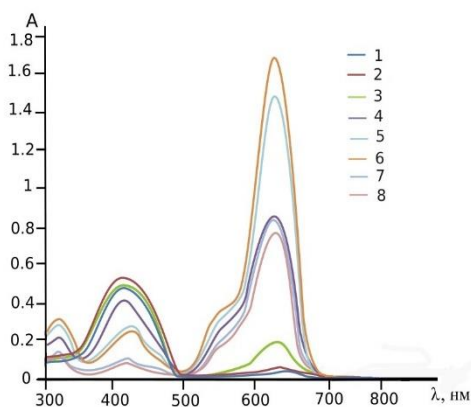


Рисунок 2 – Спектры поглощения E131 в ПММ при различных pH: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.7; 4 – 1.1; 5 – 1.4; 6 – 2; 7 – 5; 8 – 12

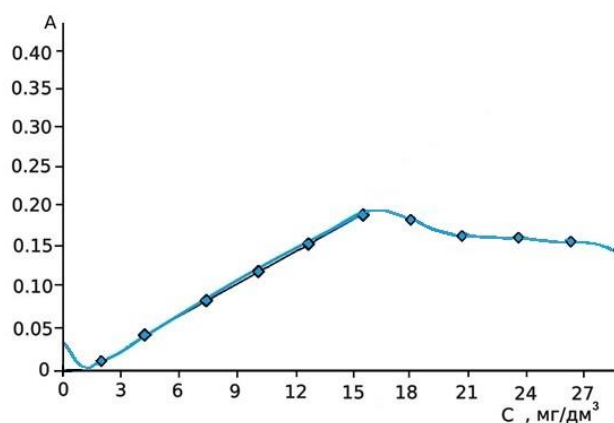


Рисунок 3 – Градуировочная зависимость красителя E131 в ПММ

ТФЭ красителя Синий блестящий E133. Спектры поглощения ПММ с экстрагированным красителем E133 из растворов с концентрацией 10 мг/дм³ при различных значениях pH среды представлены на рисунке 4, градуировочная зависимость приведена на рисунке 5. В спектре красителя E133 видно, что в сильноокислой среде (C_{HCl} 4 М) присутствует одна широкая полоса поглощения с максимумом при 430 нм. При pH 0.5 в спектре появляется новая полоса с максимумом поглощения при 630 и 410 нм, заметно уменьшается интенсивность полосы поглощения при 430 нм. В щелочной среде при pH 12 достигнута максимальная интенсивность длинноволновой полосы с максимумом при 630 нм, полосу поглощения при 430 нм в спектре не наблюдают. В работе рассчитан и сопоставлен с литературными данными коэффициент светопоглощения в ПММ для формы $H_2R^\pm$ при длине волны 630

нм и определен второй коэффициент светопоглощения красителя при длине волны 430 нм.

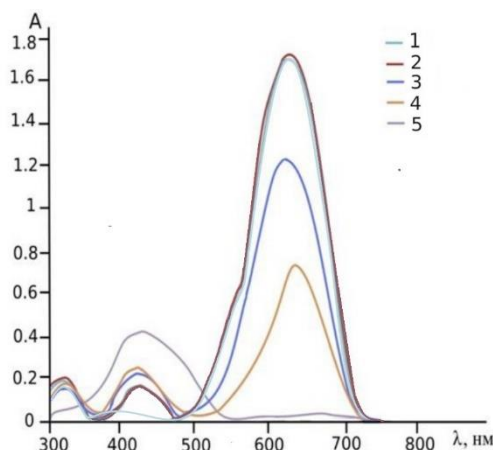


Рисунок 4 – Спектры поглощения водных растворов E133 в ПММ при различных pH: 1 – 12; 2 – 5; 3 – 1; 4 – 0.5; 5 – 0.1.

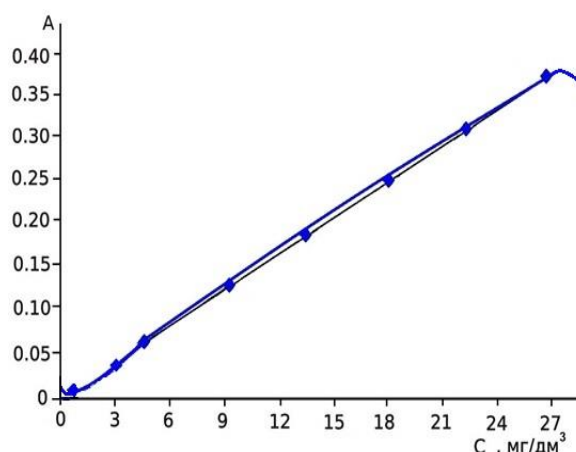


Рисунок 5 – Градуировочная зависимость красителя E133 в ПММ

На основании экспериментальных данных построены зависимости оптической плотности экстрагированного в ПММ красителя E133 от pH среды. Установлено, что максимальную ТФЭ наблюдают при pH 0.5, что соответствует концентрации кислоты 0.2 М. С увеличением pH среды экстракция уменьшается, поэтому для дальнейшего исследования экстракции красителя E133 в ПММ выбран pH 0.5. Некоторые аналитические характеристики определения трифенилметановых красителей с помощью ПММ при выбранных условиях приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики определения E131 и E133

Краситель	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
E131	$A = 0.0468 \cdot C_{E131} + 0.075$	0.9930	0.2 – 15.0	0.08
E133	$A = 0.0550 \cdot C_{E133} + 0.0380$	0.9953	0.1 – 25.0	0.04

Чувствительность определения возрастает с увеличением времени контакта растворов красителя с ПММ. Диапазон линейности градуировочных зависимостей расширяется с уменьшением длительности контакта, что закономерно для S-образных изотерм сорбции крупных молекул на однородную поверхность. Адсорбция на поверхность ПММ является ключевой стадией ТФЭ и обеспечена электростатическими взаимодействиями между локальными центрами протонированных карбонильных групп ПММ и анионами молекул красителя. Подобный механизм предложен для сорбционного концентрирования на цеолитах и может быть адаптирован для поверхности ПММ, поскольку увеличение степени экстракции явно

коррелирует с появлением анионных форм красителей при снижении pH (рисунок 6).

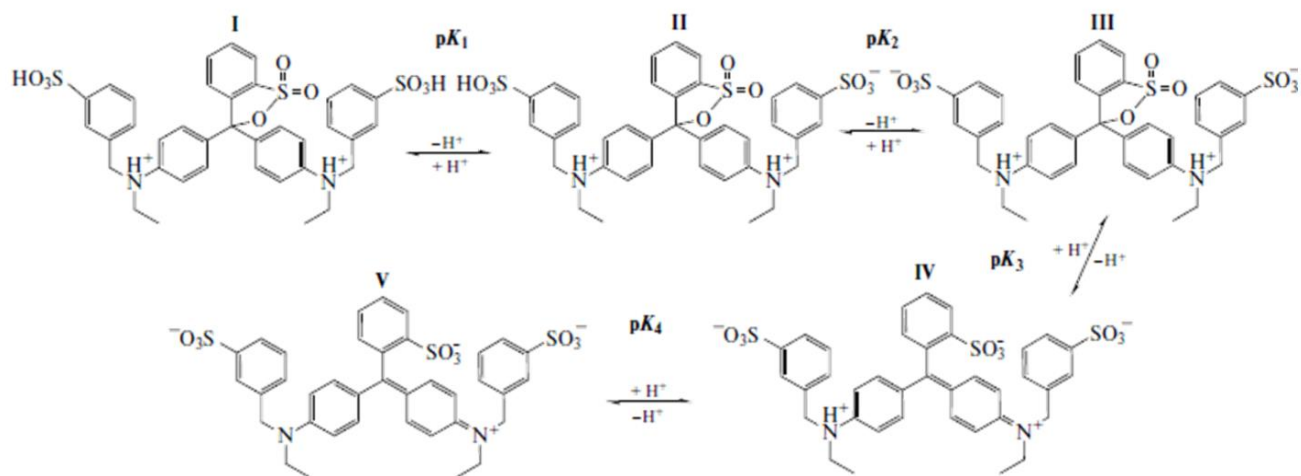


Рисунок 6 – Схема равновесия ионных форм трифенилметановых красителей на примере Синего Блестящего E133 (Чеботарёв А.Н., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В., Базель Я.Р.// Журн. Физ. химии. – 2017. – Т. 91. – № 10. – с.1694-1699)

Согласно приведенной схеме, в сильнокислой среде краситель E133 находится в дипротонированной лактонной форме H_4R^{2+} (I). При увеличении pH среды происходит диссоциация сульфогрупп, что приводит к образованию монопротонированной формы H_3R^+ (II) и образованию нейтральной формы биполярного иона $H_2R^{\pm}$ (III). В нейтральной и слабощелочной средах наблюдается дальнейшая диссоциация сульфогрупп, а также депротонизация одного из аммонийных атомов азота, при которой лактонный цикл разрывается и образуется однозарядный анион HR^- (IV). Дальнейшее увеличение pH способствует отрыву второго протона у аммонийного атома азота, что способствует образованию двухзарядного аниона R^{2-} (V). Нейтральная форма красителя E133, соответствующая биполярному иону $H_2R^{\pm}$ (III), является доминирующей в широком диапазоне pH 0 – 8. Механизм сорбции основан на том, что карбонильные группы ПММ способны подвергаться протонизации в кислых средах раствора красителей, за счет этого поверхность становится положительно заряженной. Таким образом, происходит адсорбция анионной $H_2R^{\pm}$ формы красителя E133 положительно заряженной поверхностью ПММ. В сильнокислых средах, где концентрация протонов становится максимальной, экстракция практически не наблюдается, так как краситель находится в форме H_3R^+ , и сама пластина заряжена положительно.

В четвертой главе приведены результаты исследования твердофазной экстракции азокрасителей иммобилизованных в ПММ.

ТФЭ красителя Желтый солнечный закат E110. На рисунке 7 представлены спектры поглощения ПММ после контакта с водными растворами красителя E110 в кислой, нейтральной и щелочной средах. В спектре поглощения водного раствора красителя E110 в кислой и нейтральной средах наблюдается узкий четко выраженный максимум с $\lambda_{\text{max}}=482$ нм с плечом 410–415 нм. В щелочной среде E110 переходит в другую форму, о чем свидетельствует гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения и заметное снижение его интенсивности. Максимальная экстракция красителя E110 в ПММ наблюдается в сильноокислых средах. Поэтому при определении красителей в растворах, предназначенных для экстракции красителя используют 1 М концентрацию HCl. Градуировочная зависимость для красителя E110 представлена на рисунке 8.

ТФЭ красителя Кармуазин E122. На спектре красителя E122 в ПММ, как и в растворе (рисунок 9), наблюдают одну широкую полосу с максимумом поглощения при 516 нм, которая достигает наибольшей интенсивности при pH 5. С уменьшением pH среды интенсивность данной полосы поглощения уменьшается. В щелочной среде при pH 12 появляется новая полоса с максимумом поглощения при 505 нм. Градуировочная зависимость для красителя E124 представлена на рисунке 10. Для дальнейших исследований, в качестве оптимального pH среды, для экстракции красителя из ПММ выбран pH 0.5.

ТФЭ красителя Понсо 4R E124. На приведенном спектре красителя E124 (рис.11) в широком диапазоне pH 0–6 присутствует единственная полоса поглощения с максимумом при 505 нм. С увеличением pH среды интенсивность данной полосы поглощения заметно снижается. В сильнощелочной среде pH 13 на спектре появляется новая полоса с максимумом при 440 нм, что свидетельствует о существовании двух основных форм красителя E124, находящихся в кислотно - основном равновесии. Оптимальная концентрация HCl, при которой наблюдается максимальная экстракция красителя E124 в ПММ составляет 0.7 М, что соответствует pH 0.1, который и выбран для дальнейшего исследования экстракции красителя E124 ПММ. Однако, широкий диапазон pH от 0 до 6, позволяет проводить определение E124 в условиях совместного присутствия с другими красителями без потери чувствительности. Градуировочная зависимость для красителя E124 представлена на рисунке 12. В таблице 2 приведены обобщающие данные по метрологическим характеристикам твердофазно-спектрофотометрического определения азокрасителей с помощью ПММ.

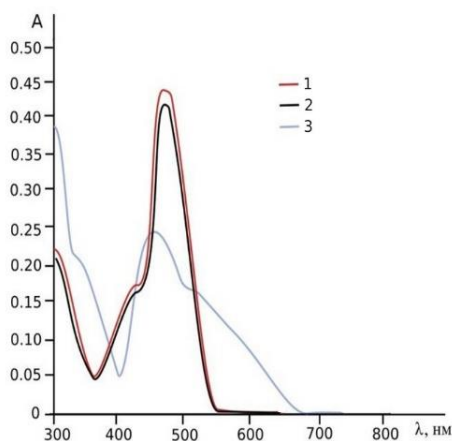


Рисунок 7 – Спектры поглощения E110 в ПММ при различных pH: 1 – 1; 2 – 7; 3 – 14.

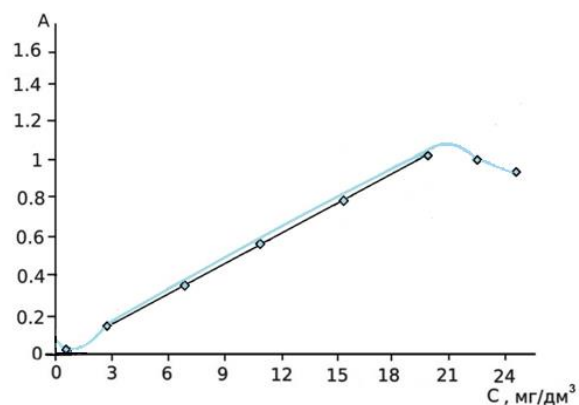


Рисунок 8 – Градуировочная зависимость красителя E110 в ПММ

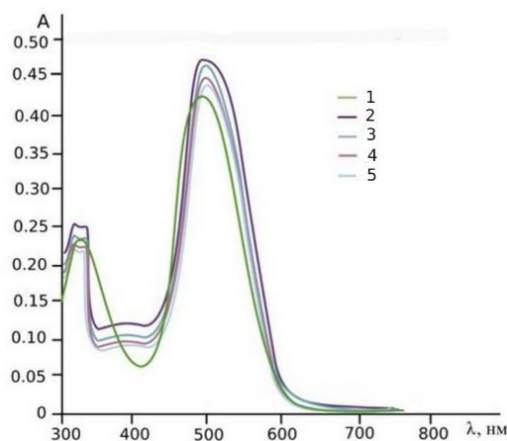


Рисунок 9 – Спектры поглощения E122 в ПММ при различных значениях pH раствора: 1 – 12; 2 – 5; 3 – 1; 4 – 0.5; 5 – 0.1.

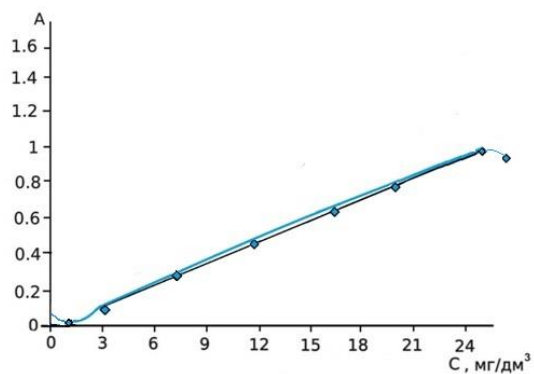


Рисунок 10 – Градуировочная зависимость красителя E122 в ПММ

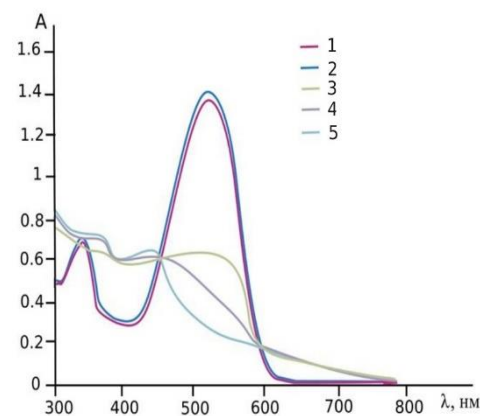


Рисунок 11 – Спектры поглощения E124 в ПММ при различных значениях pH раствора: 1 – 0.5; 2 – 6; 3 – 12; 4 – 12.2; 5 – 13.

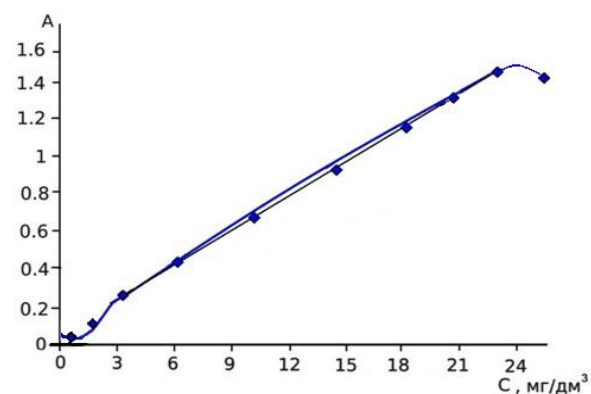


Рисунок 12 – Градуировочная зависимость красителя E124 в ПММ

Таблица 2 – Метрологические характеристики определения E110, E122 и E124

Краситель	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
E110	$A_{482} = 0.01 \cdot C_{E110}$	0.9877	0.20–20.0	0.07
E122	$A_{516} = 0.036 \cdot C_{E122}$	0.9924	0.10–25.0	0.05
E124	$A_{505} = 0.061 \cdot C_{E124}$	0.9924	0.03–23.0	0.01

Повышение pH среды способствует отщеплению протонов от протонированной азогруппы, что приводит к образованию одно- (H_3R^-) и двузарядного аниона (H_2R^{2-}). В области pH 1–13 доминирующей формой азокрасителя является трехзарядный анион (HR^{3-}). В сильнощелочной среде наблюдается диссоциация OH-групп красителя и формирование четырехзарядного аниона (R^{4-}). Механизм экстракции исследуемого красителя E124 в ПММ основан на протонизации поверхности ПММ в кислых средах, как и в случае красителя Синего Блестящего E133, азокраситель в этих условиях находится в виде аниона (HR^{3-}). Таким образом, экстракция осуществляется за счет электростатических взаимодействий отрицательно заряженной формы красителя (HR^{3-}) положительно заряженной поверхностью ПММ, что проиллюстрировано на спектре красителя в ПММ (рис. 13).

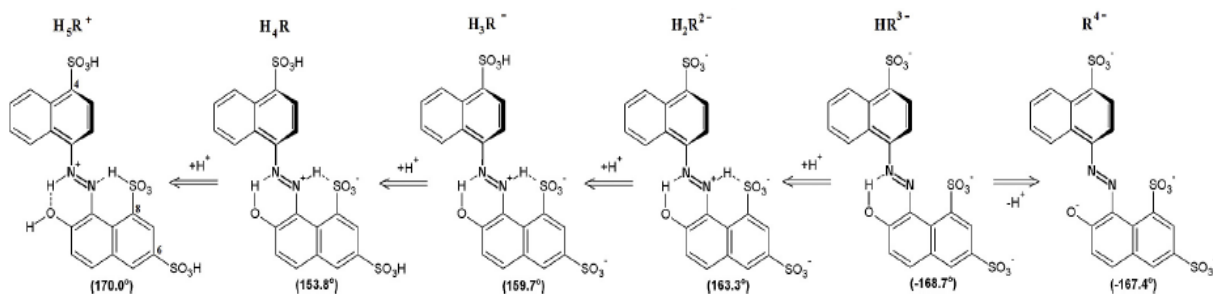


Рисунок 13 – Схема кислотно-основного равновесия ионных форм азокрасителей на примере E124 (K.Bevziuk, A.Chebotarev, D. Snigur, Ya. Bazel, M.Fizer, V.Sidey// Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1144. – P. 216-224.

В щелочных и нейтральных растворах, вследствие отсутствия протонизации ПММ, заряд на поверхности частично отрицательный, сам краситель находится в виде отрицательно заряженных анионов (R^{4-} , HR^{3-}), вследствие чего экстракция исследуемого красителя не наблюдается.

Пятая глава объединяет разработанные алгоритмы твердофазно-спектрофотометрического и колориметрического определения синтетических красителей в пищевых продуктах и напитках, в том числе при их совместном присутствии. При определении красителей в напитках и соках определяющим фактором является pH среды, при котором происходит эффективная экстракция красителя в объем ПММ, причем каждый краситель имеет индивидуальный диапазон pH для экстракции. Однако, как показано на

рисунке 14, возможно выделить общий диапазон для случая совместного присутствия нескольких красителей. В нашем случае таким общим диапазоном является область pH 3–4. На рисунке 15 показаны спектры поглощения некоторых красителей в этом диапазоне. Максимумы поглощения не перекрывается за некоторым исключением. Например, сложно разделить аналитический сигнал E124 и E110 при концентрации выше 0.5 мг/дм³. В остальных случаях возможно одновременное определение нескольких красителей при их совместном присутствии.

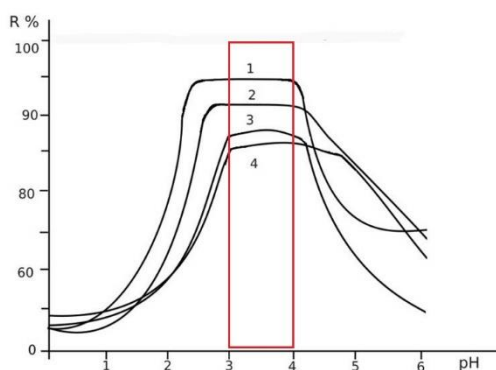


Рисунок 14 – Степень ТФЭ красителя в ПММ в зависимости от pH раствора: 1–E133; 2–E102; 3–E110 ; 4 –E124

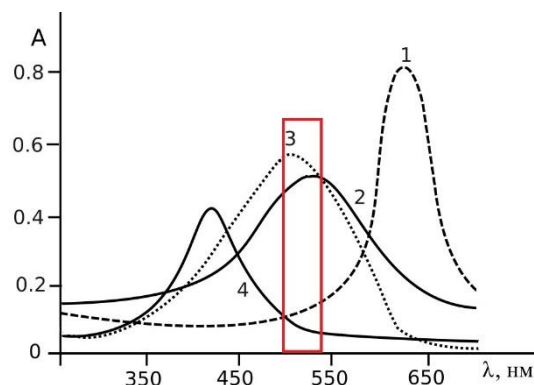


Рисунок 15 – Спектры поглощения ПММ при pH 3.0 с иммобилизованными красителями: 1– E131; 2– E110; 3– E124; 4– E102

Зависимость между эффективностью твердофазной экстракции красителей в ПММ и pH раствора исследовали в статическом режиме. Экстракция начинается в средах с более низкой кислотностью, соответствующей 0.2—0.5 М HCl и составляет максимум 90 % при pH 2–4, после чего R ступенчато снижается до pH 7. Концентрация красителя в ПММ рассчитана как разница между начальной и равновесной концентрацией в водной фазе. В таблице 3 показано содержание красителя в соках, полученное предлагаемой методикой и независимым методом ВЭЖХ.

Таблица 3 – Определение красителей в соках ($n = 3-5$, $P = 0.95$)

Сок	краситель	ТФС, мг/дм ³	s_r , %	ВЭЖХ, мг/дм ³	S_r , %
Лимон	E133	0.06 ± 0.01	8.5	0.055 ± 0.006	0.6
	E102	1.2 ± 0.2	8.5	1.19 ± 0.14	6.0
Виноград	E133	0.05 ± 0.01	10	0.054 ± 0.006	0.6
	E124	1.8 ± 0.3	8.5	1.68 ± 0.21	7.0
Клубника	E124	0.56 ± 0.13	0.2	0.49 ± 0.07	7.3
	E110	1.2 ± 0.2	8.5	1.22 ± 0.16	6.7
Манго	E102	0.06 ± 0.01	8.5	0.065 ± 0.006	0.5
	E110	0.09 ± 0.02	11	0.084 ± 0.007	4.0
Апельсин	E102	1.6 ± 0.3	9.5	1.61 ± 0.18	5.5
	E110	2.4 ± 0.4	8.5	2.48 ± 0.27	5.5

Аналитический сигнал каждого красителя не зависит от концентрации других красителей. Результаты, полученные с помощью предложенного спектрофотометрического метода с твердофазной экстракцией в ПММ, соответствуют результатам, полученным с помощью ВЭЖХ.

Проведено сравнение результатов анализов определения красителей в напитках, полученных по методу градуировочного графика, построенного методом стандартных растворов и методом добавок, результаты представлены в таблице 4. Как видно, количественное определение добавки стандартных растворов исследуемых красителей в безалкогольных напитках определяется достаточно точно. Данные, полученные двумя независимыми способами близки и согласуются. Расчетные значения t -критерия не превышают критических значений критерия Стьюдента для всех исследуемых красителей и выбранных образцов напитков независимо от способа построения градуировочного графика, что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности при проведении анализа.

В таблице 5 представлены результаты определения исследуемых красителей в кондитерских изделиях, относительное стандартное отклонение, а также допустимое содержания красителей в пищевых объектах. Полученные результаты определения исследуемых красителей в выбранных кондитерских изделиях, пересчитанные на упаковку, не превышают их допустимого содержания.

Разработанный алгоритм определения красителей апробирован при определении синтетических красителей в йогуртах и биокефирах (табл. 6), где их содержание регламентируется требованиями по применению пищевых добавок. Содержание красителей в анализируемых объектах найдено прямой спектрофотометрией пластинок ПММ по градуировочным зависимостям, построенным с использованием стандартных растворов, а также по методу добавок. Наложение спектров в исследованном диапазоне концентраций наблюдают у красителей E110 и E124. В выбранных для исследования образцах эти красители совместно не присутствуют, поскольку разделение их сигналов невозможно без использования хемометрических подходов.

Количественное определение исследуемых красителей методом добавки проведено спектрофотометрией раствора надосадочной жидкости молочной продукции. Метод твердофазной спектрофотометрии пластинок ПММ позволяет получить сопоставимые по точности результаты по сравнению со спектрофотометрией надосадочной жидкости при упрощении пробоподготовки. Результаты и метрологические характеристики определения красителей свидетельствуют о том, что предлагаемый твердофазно-спектрофотометрический способ с использованием ПММ применим для определения перечисленных красителей в молочной продукции.

Таблица 4 – Проверка правильности методики определения красителей E122, E124 и E133 в безалкогольных напитках с применением метода добавок ($n = 3-5$, $P = 0.95$)

Краситель	Объект	$C_{\text{(введенной добавки)}}$, мг/дм ³	Содержание красителя, мг/дм ³				$C_{\text{(найденной добавки)}}$, мг/дм ³	θ	$t_{\text{эксп}}$	Правильность $\sigma(\Delta_c)$, %
			$C_{\text{(без добавки)}}$	S_1 , %	$C_{\text{(с добавкой)}}$	S_2 , %				
E133	Basil seed	0.49	1.50±0.18	5	1.95 ± 0.13	3	0.45	-0.04	0.87	11
	Тархун	0.49	1.09±0.12	4	1.59 ± 0.15	4	0.5	0.01	0.03	4
E110	Миринда	14	50±6	5	61±7	5	10.7	3.32	1.89	3
E122	Приятный день	0.53	1.38±0.12	4	1.83±0.12	3	0.42	-0.08	2.57	6
E124	Royal	16.88	18 ± 5	11	31 ± 5	6	13	- 3.88	2.17	10

Таблица 5 – Проверка правильности методики определения исследуемых красителей в кондитерских изделиях с применением метода варьирования навесок ($n = 3 - 6$, $P = 0.95$)

Краситель	Объект	Масса навески, г	C_{E133} , мг/дм ³	S_r , %	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{теор}}$
E133	Мармелад Fini Sharks (синий)	5	27.0 ± 7.1	11	0.79	3.9
		10	25.7 ± 8.3	13	0.72	3.9
	Мармелад Fini Sharks (зеленый)	5	10.3± 1.4	5	1	1.8
		10	11.0 ± 1.4	5	1	1.8
E124	Мармелад «Томочка» (красный слой)	5	115.0 ± 8.2	2.7	1	2.2
		10	117.0 ± 7.3	2.5	1.4	2.9

Таблица 6 – Результаты определения синтетических красителей (мг/кг) в пищевых продуктах твердофазно-спектрофотометрическим (ТФС) и спектрофотометрическим (СФ) методами ($n = 3 - 5$, $P = 0.95$)

Продукт	Краситель	Введено, мг/дм ³	ТФС, мг/дм ³	s_r , %	СФ, мг/дм ³	s_r , %
Черника йогурт	E131	0	6.0 ± 1.0	6.7	5.5 ± 0.6	4.4
		5.0	11.0 ± 1.0	3.7	10.4 ± 0.7	2.7
	E102	0	12.0 ± 2.0	6.7	12.0 ± 1.0	3.4
		10.0	22.0 ± 3.0	5.5	22.0 ± 2.0	4.2
Черника биокефир	E131	0	5.0 ± 1.0	8.1	5.4 ± 0.6	4.5
		5.0	10.0 ± 1.0	4.0	10.5 ± 0.6	2.3
	E124	0	18.0 ± 3.0	6.7	17.0 ± 2.0	4.7
		10.0	29.0 ± 4.0	5.6	27.0 ± 3.0	3.0
Клубника йогурт	E124	0	6.0 ± 1.0	6.7	5.2 ± 1.0	0.8
		5.0	11.0 ± 2.0	7.3	11.4 ± 1.0	0.4
Персик йогурт	E110	0	12.0 ± 2.0	6.7	12.0 ± 1.0	6.7
		10.0	21.0 ± 4.0	7.7	22.0 ± 2.0	3.7
Клубника биокефир	E124	0	6.0 ± 1.0	6.7	6.5 ± 0.6	3.7
		5.0	12.0 ± 2.0	6.7	12.0 ± 0.7	2.4
Персик биокефир	E110	0	9.0 ± 2.0	9.0	8.4 ± 0.7	3.4
		5.0	13.0 ± 2.0	6.2	14.0 ± 1.0	2.9
Ежевика йогурт	E124	0	16.0 ± 3.0	7.6	16.0 ± 2.0	5.0
		10.0	26.0 ± 4.0	6.2	26.0 ± 2.0	3.1
	E131	0	24.0 ± 4.0	6.7	25.0 ± 3.0	4.8
		10.0	34.0 ± 5.0	5.9	35.0 ± 4.0	3.5

Сохранение аналитического сигнала азокрасителей показано при определении суммы катионов металлов в соках. Для этого ПММ модифицировали 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), известным чувствительным колориметрическим реагентом для ионов тяжелых металлов, который образует окрашенные стабильные комплексы. Зависимость оптической плотности модифицированного ПММ-ПАН от pH водного раствора катионов металлов показана на рисунке 16.

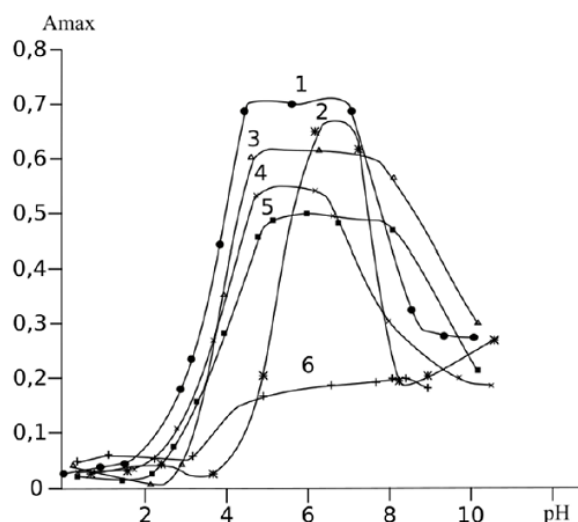


Рисунок 16– Зависимость поглощения ПММ-ПАН от pH для катионов: 1 –Ni(II); 2 –Mn(II); 3 – Zn(II); 4 – Cu(II); 5 – Cd(II); 6 – Pb(II)

Оптимальный pH определения полученного комплекса ПАН с катионами металлов составил 5.2. При pH 3–4 реакция между ПАН и катионами металлов становится нестабильной вследствие протонирования атома серы, что снижает донорно-акцепторное взаимодействие. В диапазоне pH 6–9 катионы металлов образуют гидроксильный комплекс и выпадают в осадок.

Точность предложенного метода подтверждена с использованием контрольного метода (табл. 7, 8).

Таблица 7 – Метрологические характеристики определения катионов металлов в фруктовых соках

Метод обнаружения	Линейный диапазон, мг/дм ³	Уравнение регрессии	ПО, мг/дм ³
Визуальный с ПММ (ПАН)	>20		20
Спектрофотометрия с ПММ	0.1–30.0	$A=0.14C_{Me(II)} + 0.01$ $r=0.9904$	0.03
Спектрофотометрия (контрольный метод)	0.2–21.0		0.06

Таблица 8 – Спектрофотометрическое определение суммы катионов металлов (мг/дм³) в фруктовых соках (n = 5, P=0.95)

Образец	ТФС		СФ	
	C, мг/дм ³	s _r , %	C, мг/дм ³	s _r , %
Персик 1	0.27 ± 0.06	18	0.28 ± 0.03	9
Персик 2	0.23 ± 0.05	18	0.23 ± 0.03	10
Персик 3	0.19 ± 0.04	17	0.19 ± 0.02	8
Мультифруктовый 1	2.75 ± 0.22	6	2.75 ± 0.30	9
Мультифруктовый 2	0.95 ± 0.11	9	0.96 ± 0.05	4
Мультифруктовый 3	0.59 ± 0.07	10	0.60 ± 0.04	5
Апельсин 1	0.37 ± 0.06	13	0.37 ± 0.04	9
Апельсин 2	0.14 ± 0.02	12	0.16 ± 0.02	10
Апельсин 3	0.11 ± 0.02	12	0.10 ± 0.01	8
Яблочный 1	0.14 ± 0.02	12	0.14 ± 0.02	12
Яблочный 2	0.22 ± 0.05	18	0.21 ± 0.03	12
Яблочный 3	0.25 ± 0.05	16	0.25 ± 0.03	10
Манго 1	0.49 ± 0.08	13	0.50 ± 0.06	10
Манго 2	0.62 ± 0.08	10	0.63 ± 0.06	8
Ананасовый 1	1.37 ± 0.27	20	1.38 ± 0.09	5
Ананасовый 2	1.25 ± 0.21	13	1.25 ± 0.09	6

Полученные результаты показывают, что предлагаемый метод пригоден для определения синтетических пищевых красителей в присутствии суммы катионов тяжелых металлов для всего диапазона исследуемых концентраций. ПММ дает возможность как одновременного определения суммы катионов металлов и синтетических красителей при условии отсутствия перекрывания полос поглощения красителей и комплекса ПАН-Ме(II), так и отдельного определения при смене pH раствора образца.

ВЫВОДЫ

1. Исследована твердофазная экстракция азо- и трифенилметановых красителей в ПММ из водного раствора по механизму электростатических взаимодействий анионной формы красителя с положительно заряженными протонированными карбоксильными группами и кислородом сложноэфирных звеньев полимера. В спектре поглощения ПММ после экстракции присутствуют полосы поглощения, характерные для растворов красителей желтый «солнечный закат» E110, понсо 4R E124, кармуазин E122, патентованный синий E131 и синий блестящий E133.

2. Показана возможность прямого спектрофотометрического определения азо- и трифенилметановых красителей непосредственно в объеме ПММ после твердофазной экстракции. Установлено, что присутствует общая для красителей область pH 3 – 4, в которой синтетические красители экстрагируются при их совместном присутствии в течение 15 минут. Определению не мешают компоненты пищевой матрицы и наличие взвешенных частиц в объекте анализа.

3. Показана возможность определения нескольких синтетических красителей в присутствии катионов тяжелых металлов при pH 3–4 в случае использования ПММ, модифицированной 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

4. Разработаны и апробированы способы твердофазно-спектрофотометрического и колориметрического определения синтетических красителей желтый «солнечный закат» E110, понсо 4R E124, кармуазин E122, патентованный синий E131 и синий блестящий E133 в пищевых продуктах и напитках, в том числе при их совместном присутствии. Для спектрофотометрического определения перечисленных красителей, диапазон линейности градуировочной зависимости 0.1–25.0 мг/дм³ с пределом обнаружения 0.01 мг/дм³.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах, входящих в перечень Scopus и Web of Science:

1. **A.A.Dudkina**, T.N.Volgina, N.V.Saranchina, N.A.Gavrilenko, M.A.Gavrilenko Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix // Talanta.– 2019. –Vol. 202.– P. 186–189. DOI:10.1016/j.talanta.2019.04.055

2. **А.А. Дудкина**, Н.В. Саранчина, Т.Н. Волгина, Н.А. Гавриленко, М.А. Гавриленко Определение синтетических красителей E102, E110, E124, E131 в йогурте методом твердофазной спектрофотометрии // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24, № 1. С. 48-55 Переводная версия: **Dudkina A.A.**, Saranchina N.V., Volgina T.N., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A. Determination of E102, E110, E124, E131 synthetic dyes in yogurt using the solid-phase spectrophotometry// Analitika and control.–2020.–V.24–№1.–P.48–55 DOI: <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2020.24.1.002>

3. N.V. Saranchina, **A.A. Dudkina**, M.A. Gavrilenko, N.A. Gavrilenko A simple method for colorimetric and naked-eye detection of mercury in fish products // Materials Science Forum.– 2019. –Vol. 970. – P. 219-226 DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.970.219>

Материалы конференций

1. **Дудкина А. А.** Определение пищевых синтетических красителей в кисломолочных продуктах методом твердофазной спектрофотометрии / А. А. Дудкина, Т. Н. Волгина, М. А. Гавриленко // Современные технологии, экономика и образование: Всероссийской научно-методической конференции, г. Томск, 2019. С. 50–51.

2. **Дудкина А. А.** Мониторинг флуоресцеина в пластовых и подземных водах / А. А. Дудкина, М. А. Гавриленко // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2018) : сборник научных трудов VII Международной научно-технической конференции молодых ученых г. Томск, 2018. С. 74–75.

3. Саранчина Н. В. Волгина Т. Н., Гавриленко М. М., **Дудкина А. А.**, Гавриленко М.А. Полимерная аналитическая среда для колориметрических тест-методов // Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития : сборник научных трудов международной научной конференции, г. Томск, 2018. С. 339-340.

4. **Anna Dudkina**, Mikhail Gavrilenko “Colorimetric determination of food colourants using transparent polymer optode” //5th International Conference on Food Chemistry and Technology November 4-6, 2019/ Los-Angeles, CA, USA

5. Ermolaev Ya. Organic acids solid phase extraction as oil tracer agents / Ya. Ermolaev, **A. A. Dudkina**, М. А. Gavrilenko // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXIII Международного симпозиума им. М. А. Усова Томск, 2019. Т. 2. С. 696-697.