

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Дипломна робота
на здобуття ступеня вищої освіти магістр

**на тему: «Одночасне спектрофотометричне та кольориметричне
визначення харчових барвників у сумішах із використанням
хемометричних алгоритмів»**

«Simultaneous spectrophotometric and colorimetric determination of food dyes in mixtures using
chemometric algorithms»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальність 102 Хімія

Лук'янова Олена Олександрівна

Керівник: к. х. н., доц. Чеботарьов О. М. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Кіосе Т. О.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ 2020 р.

Завідувач кафедри
_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2020 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Марцинко О. Е.
(підпис)

Одеса – 2020

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню можливості одночасного визначення харчових барвників із застосуванням хемометричних алгоритмів декомпозиції аналітичного сигналу. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за науковою темою № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями», ДР № 0115U001937.

Мета роботи: дослідити одночасне визначення харчових барвників, а саме: Патентованого синього (E131), Індигокарміну (E132), Діамантового блакитного (E133), Тартразину (E102) та Хінолінового жовтого (E104) із застосуванням хемометричних алгоритмів декомпозиції аналітичного сигналу з використанням підходів спектрофотометрії та кольориметрії.

В представленій роботі вивчено одночасне визначення харчових барвників із застосуванням хемометричних алгоритмів декомпозиції аналітичного сигналу використанням підходів спектрофотометрії та кольориметрії.

Можлива область застосування: визначення мікрокількостей харчових барвників в харчових продуктах, напоях та фармацевтичних препаратах.

Ключові слова: синтетичні харчові барвники, кольориметрія, спектрофотометрія, хемометрика.

Дипломна робота складається з: 57 стор. машинописного тексту, 17 рис., 9 табл., 65 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Наукометрична оцінка використання хеометричних методів в хімічному аналізі	7
1.1.1. <i>Наукометрична оцінка розподілу публікацій щодо використання хеометричних алгоритмів за часом.....</i>	9
1.1.2. <i>Наукометрична оцінка поширеності різних хеометричних алгоритмів.....</i>	10
1.1.3. <i>Наукометрична оцінка розподілу публікацій щодо використання хеометричних алгоритмів за об'єктом дослідження</i>	13
1.1.4. <i>Наукометрична оцінка розподілу публікацій щодо використання хеометричних алгоритмів для досліджень різними методами.....</i>	14
1.1.5. <i>Наукометрична оцінка розвитку хеометрики в Росії та Україні.....</i>	15
1.2. Аналітичні можливості поєднання хеометричних алгоритмів із спектроскопічними методами аналізу	16
1.3. Методи визначення вмісту барвників у харчовій продукції	25
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	28
2.1. Об'єкти дослідження	28
2.2. Методики проведення експерименту	30
2.2.1. <i>Дослідження йонно-молекулярного стану Хінолінового жовтого.....</i>	30
2.2.2. <i>Вибір оптимального значення рН для сумісного визначення Патентованого синього та Тартразину.....</i>	31

2.3. Результати та їх обговорення	32
2.3.1. Йонно-молекулярний стан хінолінового жовтого.....	32
2.3.2. Спектрофотометричне визначення Тартразину, Хінолінового жовтого, Індигокарміну та Діамантового блакитного	36
2.3.3. Кольорометричне визначення Тартразину, Хінолінового жовтого, Індигокарміну, Патентованого синього та Діамантового блакитного	39
2.3.4. Визначення складу сумішей барвників засобами хеометрики.	45
ВИСНОВКИ	50
ЛІТЕРАТУРА	51

ВСТУП

У сучасній аналітичній хімії спостерігається зміна парадигми. Замість розділення речовин із застосуванням широкого спектру обладнання та реактивів, що потребує значних затрат часу, у сучасну практику поступово входять хеометричні алгоритми. Вони дозволяють аналізувати найрізноманітніші суміші, обмежуючись мінімальною підготовкою проби. У даній роботі використовувались такі хеометричні алгоритми, як: СА (Cluster analysis), FA (Factor Analysis), MILCA (Mutual information least dependent component analysis), PCA (Principal Component Analysis), PLS (Partial Least squares), SIMPLISMA (Simple-to-use interactive self-modelling mixture analysis) та TWC (Two-way connection).

Суміші барвників набули широкого розповсюдження у виробництві безалкогольних та алкогольних напоїв, желе, цукерок та інших продуктів. Окремі барвники, хоча і дозволені до використання у харчовій промисловості, можуть загрожувати стану здоров'я споживачів. Так, Тартразин та Патентований синій здатні викликати фізичні реакції, або синдром гіперактивності у дитячому віці [1-4].

Сучасні методики визначення складу барвників (рідинна хроматографія та вольтамперометрія) передбачають попереднє розділення сумішей або значні витрати часу [5-8]. Таким чином, розробка експресних, простих і доступних аналітичних методик оцінки наявності та концентрації харчових барвників у суміші представляється актуальною задачею.

Ключовим етапом створення таких методик є аналіз даних про іонні форми барвників та декомпозицію їх спектральних сигналів у сумішах.

Мета роботи полягає у розробці та апробації методики одночасового визначення тартразину (ТАН), патентованого синього (ПС) і діамантового блакитного (ДБ), хінолінового жовтого (ХЖ) та індигокарміну (ІК) у сумішах цих барвників.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

- Дослідити йонно-молекулярну рівновагу Хінолінового жовтого в розчині
- Оптимізувати умови визначення ТАН, ПС, ДБ, ХЖ та ІК у сумішах.
- Створити класифікуючі моделі, що дозволяють розрізнити типи сумішей барвників, що забарвлюють розчини у зелений колір.
- Розробити кількісні методи обчислення концентрацій досліджуваних барвників при їх сумісному знаходженні у сумішах з використанням спектрофотометричних та кольорометричних прийомів.

ВИСНОВКИ

1. Методами кольорометрії і спектрофотометрії вивчені кислотно-основні властивості Хінолінового жовтого у водних розчинах та визначено константи іонізації відповідних функціональних груп. Запропонована ймовірна схема кислотно-основних рівноваг у водних розчинах барвника і побудована діаграма розподілу його іонно-молекулярних форм від рН середовища.

2. Оптимізовано умови визначення ТАН, ДБ, ХЖ та ІК при їх сумісній присутності. Для систем ХЖ-ІК, ХЖ-ДБ та ТАН-ІК вдалося отримати моделі, для яких максимальна похибка визначення концентрації барвників менше 5%. Для інших систем було на підставі алгоритмів LDA, MLR і PLS розроблені кількісні методи визначення концентрації досліджуваних барвників при їх сумісній присутності на основі кольориметричних систем CIELAB, CIEXYZ та RGB. Всього було отримано близько 1500 моделей, з яких 26 рівнянь є придатними для використання. Найбільшої точності визначення концентрацій ТАН, ДБ та ІК вдалося досягти з використанням CIEXYZ та методу PLS.

3. На підставі алгоритмів PCA, PLS та CA створені класифікуючі моделі, що дозволяють розрізнити типи сумішей барвників за їх спектрами. Найбільшої правильності класифікації було досягнуто при використанні методу головних компонент та проєкції на латентні зміни. Використання штучноствореної навчальної вибірки дозволило доказати чутливість моделей саме до типів сумішей барвників, а не до їхньої концентрації. В задачі класифікації найбільшу роль відіграли спектрофотометричні дані для діапазонів довжин хвиль 340-400 нм (на якій відбувається значне світлопоглинання барвниками ІК та ХЖ) та області плечей піків ІК, ДБ та ІС (600-630 нм та 660-690 нм). Було розраховано дискримінантні функції (X/Y та $Z_{pH=7}/Z_{pH=12}$), що дозволяють розрізняти системи барвників за кольориметричними функціями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Amchova P., Kotolova H., Ruda-Kucerova J. Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2015. №. 3, vol. 73. P. 914–922.
2. Kamel M. M., El-lethey H. S. The potential health hazard of tartrazine and levels of hyperactivity, anxiety-like symptoms, depression and anti-social behaviour in rats. *Journal of American Science*. 2011. №. 6, vol. 7. P. 1211–1218.
3. Khayyat L. et al. Tartrazine induces structural and functional aberrations and genotoxic effects in vivo. *Peer J*. 2017. Vol. 5. P. e3041.
4. Reyes F. G. R., Valim M., Vercesi A. E. Effect of organic synthetic food colours on mitochondrial respiration. *Food Additives & Contaminants*. 1996. №. 1, Vol. 13. P. 5–11.
5. Feng F. et al. Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 2011. №. 20, Vol. 879. P. 1813–1818.
6. Ghanbari K. et al. Developing a four-dimensional voltammetry as a powerful electroanalytical methodology for simultaneous determination of three colorants in the presence of an uncalibrated interference // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2019. Vol. 189. P. 27–38.
7. Hudari F. F., Brugnera M. F., Zandoni M. V. B. Advances and Trends in Voltammetric Analysis of Dyes. *Applications of the Voltammetry*. 2017. P. 75–84.
8. Unsal Y. E., Soylak M., Tuzen M. Ultrasound-assisted ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction for preconcentration of patent blue V and its determination in food samples by UV–visible spectrophotometry. *Environmental monitoring and assessment*. 2015. №. 4, Vol. 187. P. 203–215.
9. Налимов В.В. Наукометрия: изучение развития науки как информационного процесса. / Налимов В.В. Мульченко З.М. – М.:Наука, 1969. – С. 192

10. Koen Frenken. Spatial scientometrics: Towards a cumulative research program / K. Frenken, Sjoerd Hardeman, Utrecht University // Journal of Informetrics – 2009 – Vol. 3 – P. 222-232
11. Kumar N. et al. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview // Talanta. – 2014. – Т. 123. – С. 186-199.
12. Вершинин В. И. Хеометрика в работах российских аналитиков // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – №. 11. – С. 1124-1134.
13. B.M. Gupta . A scientometrics approach to schizophrenia research in India: An analysis of publications output during 2002–11 / B.M. Gupta, Adarsh Bala, National Institute of Science // Asian Journal of Psychiatry – 2013 – Vol. 6 – P. 292-298
14. D.L. Massart. Chemometrics: A Textbook / D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste. – Amsterdam: Elsevier, 1988 – P. 477
15. Kim Esbensen, Paul Geladi. The start and early history of chemometrics: selected interviews. Part 2 / Kim Esbensen // Journal of chemometrics – 1990 – Vol. 4 – P. 389-412
16. Peter Vinkler. The Evaluation of Research By Scientometric Indicators / P. Vinkler, Chemical Research Center – London: Elsevier – 2010 – P. 301
17. Wolfgang Glänzel. On reliability and robustness of scientometrics indicators based on stochastic models. An evidence-based opinion paper / Wolfgang Glänzel, Katholieke Universiteit Leuven // Journal of Informetrics – 2010 – Vol. 4 – 313-319
18. Otto M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. – John Wiley & Sons, 2016.
19. Якимов И. С. и др. Хеометрика и аналитический контроль качества. – 2013.
20. Монахова Ю. Б., Муштакова С. П. Хеометрика в спектроскопии. – 2011.
21. Matthias Otto. Chemometrics / M. Otto. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2007 – P. 343

22. О. Е. Родионова. Хемометрика в аналитической химии / О. Е. Родионова, А. Л. Померанцев. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. – М: Институт хим. физики им. Н.Н. Семенова, – 2005 – С. 61
23. Хайтун С.Д. Проблемы количественного анализа науки. / Хайтун С.Д. – М.: Наука, 1989. – С. 280
24. Ю.Б. Малахова. Хемометрические методи в ЯМР-спектроскопическом анализе пищевых продуктов / Ю.Б. Малахова, Т. Кубалла, Д. В. Лакхенмаейер // Журн. аналит. химии – 2013 – Т.68, № 9 – С. 837-849
25. Monakhova, Y. B., Kuznetsova, I. V., Mushtakova, S. P. Application of modern chemometric methods to the study of equilibria in solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 66, No. 6. P. 565–571.
26. Amador-Hernandez, J., Rojas-Hernandez, A., Colunga-Urbina, E. M., та ін. New chemometric strategies in the spectrophotometric determination of pKa. *European Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 5, No. 1. P. 1–5.
27. Borba, F. de S. L., Honorato, R. S., Juan, A. de. Use of Raman spectroscopy and chemometrics to distinguish blue ballpoint pen inks. *Forensic science international*. 2015. Vol. 249. P. 73–82.
28. Roggo, Y., Degardin, K., Margot, P. Identification of pharmaceutical tablets by Raman spectroscopy and chemometrics. *Talanta*. 2010. Vol. 81, No. 3. P. 988–995.
29. Dégardin K. та ін. Detection and chemical profiling of medicine counterfeits by Raman spectroscopy and chemometrics. 2011. P. 334–341
30. El-Kosasy, A. M., Abdel-Aziz, O., Magdy, N., та ін. Spectrophotometric and chemometric methods for determination of imipenem, ciprofloxacin hydrochloride, dexamethasone sodium phosphate, paracetamol and cilastatin sodium in human urine. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. Vol. 157. P. 26–33.
31. Parpinello, G. P., Ricci, A., Laghi, L., та ін. Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches. *Food Research International*. 2014. Vol. 60. P. 2–18.

32. Shen, F., Yang, D., Ying, Y., та ін. Discrimination Between Shaoxing Wines and Other Chinese Rice Wines by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Food and Bioprocess Technology*. 2012. Vol. 5, No. 2. P. 786–795.
33. Bevilacqua, M., Bucci, R., Magrì, A. D., та ін. Tracing the origin of extra virgin olive oils by infrared spectroscopy and chemometrics: A case study. *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 717. P. 39–51.
34. Monakhova, Y. B., Kuballa, T., Lachenmeier, D. W. Chemometric methods in NMR spectroscopic analysis of food products. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 68, No. 9. P. 755–766.
35. Шестопалова Н. Б., Петрович М. В., Чернова Р. К. Определение синтетических пищевых красителей E102 и E110 при совместном присутствии. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология*. 2016. №3, Т. 16. P. 242-257
36. Llamas, N. E., Garrido, M., Nezio, M. S. Di, та ін. Second order advantage in the determination of amaranth, sunset yellow FCF and tartrazine by UV-vis and multivariate curve resolution-alternating least squares. *Analytica Chimica Acta*. 2009. Vol. 655, No. 1–2. P. 38–42.
37. Anibal, C. V. Di, Odena, M., Ruisánchez, I., та ін. Determining the adulteration of spices with Sudan I-II-II-IV dyes by UV-visible spectroscopy and multivariate classification techniques. *Talanta*. 2009. Vol. 79, No. 3. P. 887–892.
38. Olawoyin, R., Heidrich, B., Oyewole, S., та ін. Chemometric analysis of ecological toxicants in petrochemical and industrial environments. *Chemosphere*. 2014. Vol. 112. P. 114–119.
39. Qin H. et al. Colorimetric artificial nose for identification of Chinese liquor with different geographic origins // *Food research international*. – 2012. – Т. 45. – №. 1. – С. 45-51.
40. Lekova S., Tsankova D. Determination of botanical origin of honey by mid infrared spectroscopy (mid-FTIR), colorimetry and chemometric analysis // *J. Chem. Technol. Metall.* – 2017. – Т. 52. – С. 52-57.

41. Petronijević R. B. et al. Chemometric approach in the development of the colorimetric method for the estimation of food colorants in meat products //Hemijaska industrija. – 2014. – Т. 68. – №. 6. – С. 781-791.
42. Химченко С. В., Экспериандова Л. П., Лемишко Е. Н. Раздельное RGB-цветометрическое определение Fe (III) и Co (II) в их смеси на пенополиуретане //Методы и объекты химического анализа. – 2012. – №. 7, № 3. – С. 153-157.
43. Sorouraddin M. H., Saadati M., Mirabi F. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis //journal of food and drug analysis. – 2015. – Т. 23. – №. 3. – С. 447-452.
44. Зильберглейт М. А., Маевская О. И. Использование метода цветометрии для контроля концентрации спирторастворимых красителей //ВЕСНІК ПОЛАЦКАГА ДЗЯРЖАУНАГА УНІВЕРСИТЕТА. Серыя В, ПРАМЫСЛОВАСЦЬ. ПРЫКЛАДНЫЯ НАВУКІ. – 2016.
45. Решетняк Е. А. и др. Раздельное сорбционно-спектроскопическое определение Pb (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II) в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги //Вісник Харківського національного університету імені ВН Каразіна. Серія: Хімія. – 2013. – №. 22. – С. 210-219.
46. ДСТУ ISO 13496:2005. М'ясо та м'ясні продукти. Виявлення барвників. Метод із застосуванням тонкошарової хроматографії (ISO 13496:2000, IDT) [Текст]. - Вид. офіц. - Чинний від 2007-07-01. - К. : Держспоживстандарт України, 2008. - IV, 10 с.
47. ДСТУ 5051:2008 Продукти харчові. Визначання синтетичних харчових барвників методом високоефективної рідинної хроматографії [Текст]. - Чинний від 2010-01-01. - К. : Держспоживстандарт України, 2010. - III, 21 с.
48. ГОСТ 32050-2013 Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели. - М.: Стандартинформ (2014). 27 с.

49. ГОСТ Р 52470–2005. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. – М.: Стандартинформ (2006). 23 с.
50. ГОСТ Р 52825-2007. Продукты пищевые. Метод определения наличия синтетических красителей в пряностях. М.: Стандартинформ, 2008. 13 с.
51. ГОСТ Р 54491-2011. Консервы фруктовые. Метод определения наличия хинолиновых, триарилметановых и азокрасителей. М.: Стандартинформ, 2012. 11 с.
52. Official Methods of Analysis (2000) 17th Ed., Method 988.13, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD
53. AOAC International. 2005. AOAC Official Method 988.13 FD&C color additives in foods, Gaithersburg, MD: AOAC International.
54. Ghoreishi S. M. Simultaneous determination of Sunset Yellow and Tartrazine in soft drinks using gold nanoparticles carbon paste electrode / S. M. Ghoreishi, M. Behpour, M. Golestaneh // Food Chemistry. — 2012. — Vol. 132, No. 1. — P. 637–641.
55. Ghoreishi S. M. Simultaneous voltammetric determination of Brilliant Blue and Tartrazine in real samples at the surface of a multi-walled carbon nanotube paste electrode / S. M. Ghoreishi, M. Behpour, M. Golestaneh // Analytical Methods. — 2011. — Vol. 3, No. 12. — P. 2842.
56. Songyang Y. Highly-sensitive and rapid determination of Sunset Yellow using functionalized montmorillonite-modified electrode / Y. Songyang, X. Yang, S. Xie[et al.] // Food Chemistry. — 2015. — Vol. 173. — P. 640–644.
57. Arvand M. Rapid electrochemical synthesis of molecularly imprinted polymers on functionalized multi-walled carbon nanotubes for selective recognition of Sunset Yellow in food samples / M. Arvand, M. Zamani, M. Sayyar Ardaki // Sensors and Actuators, B: Chemical. — 2017. — Vol. 243. — P. 927–939.
58. A.N. Chebotarev, K.V.Bevziuk, D.V. Snigur, Y.R. Bazel, The brilliant blue FCF ion-molecular forms in solutions according to the spectrophotometry data, Russian Journal of Physical Chemistry A 91 (2017), 1907-1912

59. K. Bevziuk, A. Chebotarev, D. Snigur, Ya. Bazel, M. Fizer, V. Sidey, Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 216-224,
60. K. Bevziuk, A. Chebotarev, M. Fizer, A. Klochkova, K. Pliuta, D. Snigur, Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies, *J. Chem. Sci.* 130 (2018)
61. O. Fedyshyn, Y. Bazel', M. Fizer, V. Sidey, J. Imrich, M. Vilkova, O. Barabash, Y. Ostapiuk, O. Tymoshuk, Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol, *J. Mol. Liquid.* 304 (2020) 112713
62. Y. Bazel, M. Leskova, M. Reclo, J. Sandrejova, A. Simon, M. Fizer, V. Sidey, Structural and spectrophotometric characterization of 2-[4-(dimethylamino)styryl]-1-ethylquinolinium iodide as a reagent for sequential injection determination of tungsten, *Spectrochim. Acta. Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 196 (2018) 398-405
63. M. Fizer, M. Slivka, N. Korol, O. Fizer, Identifying and explaining the regioselectivity of alkylation of 1,2,4-triazole-3-thiones using NMR, GIAO and DFT methods, *J. Mol. Struct.* Available online 25 July 2020, 128973
64. Лукьянова Е.А., А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур Одновременное спектрофотометрическое определение тартразина, патентованного синего и бриллиантового голубого с использованием хемометрических алгоритмов. // Методы и объекты хим. анализа. – 2019. – Т.14, №3. – С. 153-162.
65. SHAMS N. A. L. I. Dye concentrations determination in ternary mixture solution by using colorimetric algorithm. – 2011.