УДК: 543.4:535.6

А. Н. Чеботарёв, Е. В. Бевзюк, Н. М. Христова, Е. А. Столовник
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, alexch@ukr.net

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ ЖЕЛТЫЙ «СОЛНЕЧНЫЙ ЗАКАТ»

Методами химической цветометрии,спектрофотометрии и потенциометрии изучены кислотно-основные свойства пищевого красителя Е110 желтый «солнечный закат» в водных растворах и определены соответствующие константы ионизации. Предложена вероятная схема диссоциации функционально-аналитических групп красителя и диаграмма распределения его равновесных форм в зависимости от кислотности среды. Рассчитаны основные спектрофотометрические и цветометрические характеристики отдельных форм реагента.

Ключевые слова: желтый «солнечный закат», метод химической цветометрии, константы ионизации.

Красители играют значительную роль в пищевой промышленности, при этом качество пищевых продуктов тесно связано с органолептическими показателями. Индустриализация продовольственных систем в пищевой промышленности увеличилась с использованием различных добавок, таких как пищевые красители, консерванты, стабилизаторы и подсластители. Водорастворимые красители используется в напитках, кондитерских, хлебобулочных, молочных товарах и другой продукции. Нерастворимые в воде красители применяются для окрашивания пищевых, фармацевтических, косметических продуктов, содержащих жиры и масла (таблетки, леденцы, помады, мыла, шампуни и т.д.).Налуральные (природные) красители неустойчивы и легко подвергаются деструкции, а синтетические дают интенсивный цвет продуктов питания и устойчивы при хранении [1]. При этом расходы, связанные с их производством значительно ниже по сравнению с получением натуральных красителей. Указанные преимущества стимулировали производителей использовать синтетические красители, несмотря на многочисленные данные, которые подтверждают их негативное влияние на здоровье человека. Пищевые красители могут вызвать серьезные нарушения и заболевания: тошнота, головная боль, язвы, рак легких, гиперактивность, анемия [2], а также оказывают влияние на зрение, кожу, слизистые оболочки и т.д. Исходя из выше изложенного, возникает необходимость контролировать содержание этих красителей в пищевых продуктах. Для этой цели используют различные физико-химические методы: спектрофотометрию [3], хроматографию [4], мицеллярную экстракцию [5] и ряд других. Однако при создании новых и модернизации существующих подходов к контролю за содержанием пищевых красителей необходимо детально изучить их химико-аналитические свойства, и в первую очередь, кислотно-основные. Определение констант диссоциации (pK) является задачей различных физикохимических и хемометрических методов, поскольку величина pK необходима в различных химических и биохимических исследованиях пищевых красителей. Для изучения кислотно-основных свойств красителей, в последние годы активно используют метод химической цветометрии [6-8].

В качестве объекта исследования нами выбран пищевой азокраситель (Е110) желтый «солнечный закат» (ЖСЗ) — 6-гидрокси-5-[(4-сульфофенил)азо]-2- сульфонафталин, который используют для окраски напитков, драже и других пищевых продуктов, что обусловлено устойчивостью его окраски. Так, исследованию протолитических свойств ЖСЗ посвящено только одну работу [9], в которой методами капиллярного электрофореза и спектрофотометрии определены константы ионизации для одной из функциональных групп (ФГ) - рК=10,44 и рК=10,36 соответственно. Авторами не выполнено отнесение данного значения рК к той или иной ФГ, а также не изучены протолитические свойства ряда других ФГ ЖСЗ. Отсутствие целостных данных о кислотно-основных свойствах ЖСЗ, спектральных характеристиках отдельных форм реагента в растворах, в определенной степени усложняет описание процессов его взаимодействия с компонентами различных химических и биологических систем. Исходя из вышеизложенного, цель данной работы заключается в исследовании кислотно-основных равновесий ЖСЗ в водном растворе в широком диапазоне кислотности среды (рН 1^12), определении спектрофотометрических и цветометрических характеристик существующих равновесных форм.

Материалы и методы исследования

Кислотно-основные равновесия в водном растворе ЖСЗ изучали спектрофотометрическим и цветометрическим методами. Исходный раствор ЖСЗ с концентрацией 110'^{2} моль/л готовили путем растворения точной навески красителя в би- дистиллированной воде. Растворы с меньшими концентрациями готовили путем разбавления исходного непосредственно перед использованием. Спектры светопо- глощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.- Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380-780 нм. Для определения рК в ряд мерных колб вносили по 1 мл раствора ЖСЗ с концентрацией 1-Ю'^{3} моль/л, в каждой создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне рН 1 - 12 через единицу значений кислотности. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения рН уменьшали до 0,25 единицы рН. В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами сульфатной кислоты и гидроксида натрия, рН контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-130, откалиброванном по стандартным буферным растворам. При использовании метода химической цветометрии (МХЦ) оперировали следующими цветометрическими функциями (ЦФ): X, Y, Z - координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B - координаты цвета в системе CIELAB; полное цветовое различие **(ΔE_{76});** насыщенность цвета **(S);** удельное цветовое различие **(SCD)** и показатель желтизны (Y_1). Необходимые ЦФ исследуемых растворов получали исходя из координат цвета X, Y, Z рассчитанных на основании зарегистрированных спектров светопоглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины SCD, ΔE_{76}, Y_1определяли по формулам:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH} \quad (1)$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1, S_2 – насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}\,, \quad (2)$$

где$\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta A = A_1 - A_2$, $\Delta B = B_1 - B_2$.

$$Y_I = \frac{100(1{,}28\ X - 1{,}06\ Z)}{Y}\,, \quad (3)$$

где X, Y, Z — координаты цвета в системе CIEXYZ.

Величины pK определяли с использованием графического варианта МХЦ путем анализа зависимостей цветометрических функций (SCD и $ДE_{76}$) от pH среды. Расчеты и обработку результатов проводили на созданной нами программе «Цветометрический калькулятор», написанной на языке $C^{\#}$.

Для определения pK спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обрабатывали с помощью программы SpectroCalc-H_5A, алгоритм расчета pK в которой основывается на методах итерации и множественного линейного регрессионного анализа по методу наименьших квадратов. Программа пригодна для исследования веществ разной основности - от одно-до пяти основных даже в случае значительного перекрывания полос в спектрах поглощения отдельных форм [10].

Для проверки правильности величин pK, полученных цветометрическим и спектрофотометрическим методами, pK также рассчитывали по результатам потенциометрического титрования 0,01М раствора ЖСЗ 0,1М растворами азотной кислоты и гидроксида натрия.

Результаты и их обсуждение

Хромофорные свойства молекулы ЖСЗ, как типичного представителя азокрасителей, обусловленны наличием азогруппы, соединенной с ауксохромной гидро- ксоильной группой через л-системы ароматических ядер. Учитывая отрицательные заряды двух внешнеобращённых сульфогрупп, которые отвечают только за растворимость ЖСЗ в воде, светопоглощающую частицу можно представить в виде HR^2 . Нами исследовано светопоглощение растворов ЖСЗ в широком интервале кислотности среды (pH 1^12) и получены соответствующие электронные спектры поглощения (рис. 1).

Как видно из рис. 1 (кривая 1) в кислой среде (pH 1) в электронном спектре водного раствора ЖСЗ присутствует одна достаточно узкая интенсивная полоса светопоглощения с $\lambda_{макс}$ = 485 нм и плечом при 400-415 нм. Повышение pH среды до 7 (кривая 2) приводит к незначительному снижению оптической плотности относительно полосы поглощения при pH 1(кривая 1). В щелочной среде при pH 12 ЖСЗ переходит в другую кислотно-основную форму, о чем свидетельствует гипсохромный сдвиг ($\Delta\lambda \approx 35$ нм) максимума полосы поглощения и заметное снижения ее интенсивности (кривая 3).

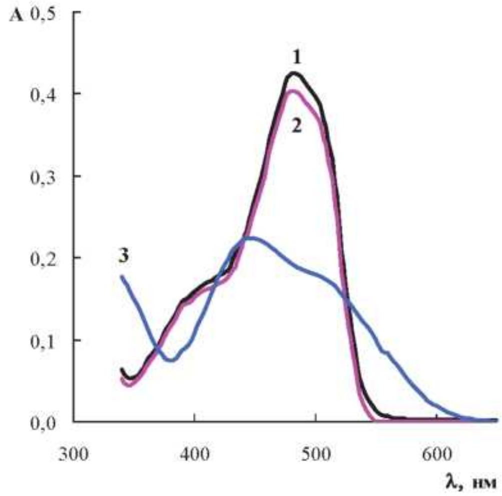


Рис. 1. Спектры светопоглощения водных растворов ЖСЗ:
1 – pH 1; *2* – pH 7; *3* – pH 12; $C=2\cdot10^{-5}$ M.

Для исследования кислотно-основных равновесий ЖСЗ в растворах полученный массив спектрофотометрических данных обрабатывали с помощью метода цветометрии. Полученные зависимости величин ЦФ растворов ЖСЗ от кислотности среды (рис. 2) использовали для графического определения pK.

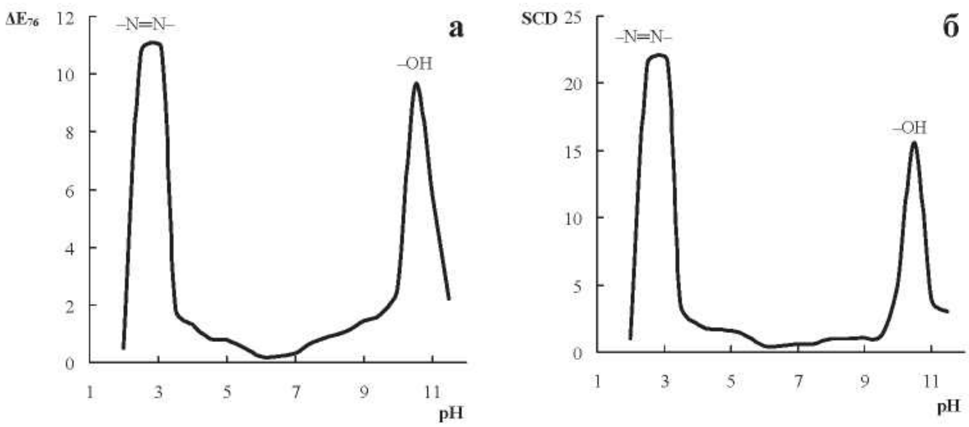


Рис. 2. Зависимость величины цветометрических функций водных растворов ЖСЗ от кислотности среды: а) удельное отличие цвета; б) полное цветовое различие.

Вид представленных кривых (рис. 2 а, б) в исследуемом диапазоне pH указывает на существование в растворе трех кислотно-основных форм ЖСЗ, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от pH среды. Точки перелома на кривых (рис. 2) соответствуют областям перехода из одной формы ЖСЗ в другую.

Нахождением абсциссы каждого максимума получено значение pH, которое численно равно соответствующей pK. Величины pK, определенные с помощью двух ЦФ (SCD и$ДЕ_{76}$) близки между собой (табл.1), что однозначно свидетельствует о корреляции между величинами ЦФ и pK ФЕ.

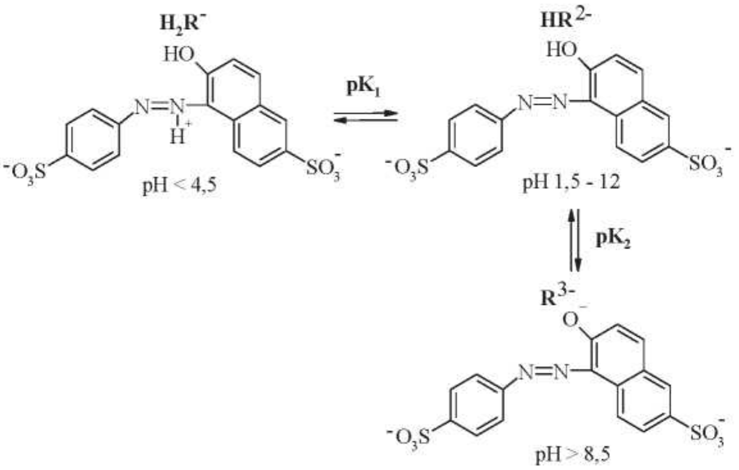
Таблица 1

Константы ионизации ЖСЗ в водных растворах (n=3, P=0,95)

Метод	pK	
	—N=N—	—OH
Цветометрия (графический вариант SCD)	3,1 ± 0,2	10,5 ± 0,1
Цветометрия (графический вариант ΔE_{76})	3,0 ± 0,1	10,5 ± 0,1
Спектрофотометрия	2,9 ± 0,2	10,6 ± 0,1
Потенциометрия	2,9± 0,1	10,7± 0,1

Как видно из табл. 1, pK ЖСЗ, полученные с использованием графического варианта цветометрии и рассчитанные на основании спектрофотометрических и потенциометрических данных близки между собой. Отсутствие значимой разницы между величинами pK, определенными двумя методами доказана с использованием критерия Стьюдента [11], что указывает на правильность полученных результатов и пригодность метода цветометрии для исследования и количественного описания кислотно-основных свойств органических реагентов в растворах.

В целом, следует констатировать, что при неизменной плотности отрицательных зарядов на внешнеобращенных сульфогруппах в результате протолиза ФГ, молекула ЖСЗ может существовать в трех равновесных ионных формах, согласно приведенной схемы:



На наш взгляд в достаточно кислой среде (pH 0^4,5), происходит протонирование атома азота азогруппы (H_2Rт), которое практически не влияет на хромофорные свойства светопоглощающих частиц, что подтверждается постоянством значений длин волн $A_{макс}$ = 485 нм для двух сосуществующих ионных форм: H_2Rr и HR^{2-} (табл. 2).

Таблица 2

Спектрофотометрические и цветометрические характеристики ЖСЗ в водных растворах

Форма	H_3R^- ↔	H_2R^{2-}	R^{3-}
pH	меньше 4,5	1,5÷12	больше 8,5
$\lambda_{макс}$, нм	485	485	450
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	2,15	1,88	1,04
$S \cdot 10^{-6}$	2,00	2,00	1,00
$Y_1 \cdot 10^{-6}$	2,00	1,00	1,00
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-5}$	6,70	2,00	1,00

Гипсохромное смещение полосы поглощения ЖСЗ в интервале pH 8,5^12 можно объяснить перераспределением электронной плотности при отщеплении протона от гидроксильной группы, которая находится в орто-положении к азогруппе. Кислотно-основные формы ЖСЗ, которые существуют в водном растворе находятся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды и могут быть представлены в виде соответствующей диаграммы распределения (рис. 3).

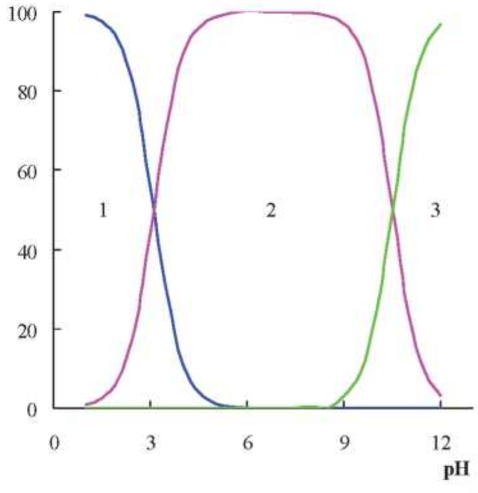


Рис. 3. Диаграмма распределения ионных форм ЖСЗ в зависимостиот кислотности водных растворов: **1** – H_3R^-; **2** – H_2R^{2-}; **3** – R^{3-}.

Авторами [6] предложено для характеристики органических аналитических реагентов дополнительно к молярным коэффициентам светопоглощения использовать молярные коэффициенты цветометрических функций, которые вычисляют, исходя из зависимостей, аналогичных закону Бугера-Ламберта-Бера и оперировать ими в количественном анализе. Нами рассчитаны молярные коэффициенты светопоглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций для каждой отдельной кислотно-основной формы ЖСЗ в водных растворах (табл. 2).

Как видно из табл. 2, молярные коэффициенты цветометрические функций на 1-2 порядка больше соответствующих молярных коэффициентов светопоглощения исследуемых кислотно-основных форм ЖСЗ. Такая значимая разница открывает новые возможности для количественного определения ЖСЗ методом цветометрии. Нужно заметить, что на сегодняшний день не удается объяснить такую разницу между молярными коэффициентами поглощения и молярными коэффициентами цветометрических функций.

Таким образом, в данной работе с использованием классических методов (потенциометрии и спектрофотометрии) и подходов метода химической цветометрии, нами определены две константы ионизации пищевого красителя ЖСЗ. Рассчитаны молярные коэффициенты цветометрических функций для кислотно-основных форм красителя и установлено, что последние больше соответствующих молярных коэффициентов светопоглощения на 1-2 порядка.

Литература

1. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия *I* Л.А. Сарафанова, Изд. 2-е.- СПб.: Гиорд.- 2004.808 с.
2. *YadavA., KumarA., TripathiA., DasM.* Sunsetyellow FCF, a permittedfooddye, altersfunctionalresponsesofs plenocytesat non-cytotoxicdose *II* ToxicologyLetters.- 2013. - V.217,№ 3,- P.197-204
3. *El-Sheikh A. H., Al-Degs Y S.* Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second or dermultivariate calibration of the absorbance spectra-pH datamatrices *II* Dyes and Pigments-2013.- V. 97, № 2.-P. 330-339
4. *Tang B.,Xi* C., *Zou Y, Wangatall G.* Simultaneousdeterminationof 16 synthetic colorants in hotpot condimentb high performance liquid chromatography *II* J. Chromat. B. - 2014. - V.960. - P. 87-91.
5. *Pourreza N., Rastegarzadeh S., LarkiA.* Determination of Alluraredin food sample saftercloudpoin textraction using mixed micelles *H* Food Chemistry. -2011. - V 126, №3. - P. 1465-1469.
6. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы *II* Успехи химии. - 2001. -Т.70,№5.-С.411- 428.
7. Чеботарьов О.М., Бевзюк К.В., Снігур Д.В. Кислотно-основні та спектрофотометричні характеристики 5-гідрокси-1-(п-сульфофеніл)-4-[(п-сульфофеніл)-азо]-піразол-3 карбонової кислоти у розчинах *II* Укр. хим.журн. - 2014. -Т. 80, №6. - С. 9-14.
8. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) *II* Методы и объекты химического анализа. - 2014.- Т. 9, №1. - С. 4-11.
9. *Perez-Urquiza M., Beltran J.L.* Determination of the dissociation constants of sulfonated azodyes by cap- illaryzone electrophoresis and spectrophotometry methods *II* J. Chromatogr. A. - 2001. - V.917, № 1-2. - P. 331-336.
10. Совин О.Р, Пацай І.О. Програма «SpectroCalc-H_5A для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних *II* Методы и объектыхим. анализа. - 2012. - Т. 7, № 2. - С . 7 4 - 80.
11. Вершинин В.И, Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: Изд-воОмГУ, 2005. 216 с.

Саттям надійшла до редакції 12.02.14

О. М. Чеботарьов, К. В. Бевзюк, Н. М. Хрістова, К. О. Столовнік
Одеський національнийуніверситет імені І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХАРЧОВОГО БАРВНИКА ЖОВТИЙ «СОНЯЧНИЙ ЗАХІД»

Методами хімічної кольорометрії, спектрофотометрії і потенціометрії вивчені кислотно-основні властивості харчового барвника Е110 жовтий «сонячний захід» у водних розчинах та визначені відповідні константи іонізації. Запропонована ймовірна схема дисоціації функціонально-аналітичних груп барвника і діаграма розподілу його рівноважних форм в залежності від кислотності середовища. Розраховані основні спектрофотометричні і кольорометричні характеристики окремих форм реагенту.

Ключові слова: жовтий «сонячний захід», метод хімічної кольорометрії, константи іонізації.

A. N. Chebotarev, К. V. Bevziuk, N. M. Khristova, К. O. Stolovnik
Odesa I.I. MechnikovNational University
Department of Analytical Chemistry,
2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082, alexch@ukr.net

THE ACID-BASE AND CHROMATICITY CHARACTERISTICS OF FOOD DYE «SUNSET YELLOW FCF»

The acid-base properties of yellow food dye E110 «Sunset Yellow FCF» was studied by chemical chromaticity, spectrophotometric and potentiometric methods in aqueous solutions and identified relevant ionization constants. A probable scheme of dye functional-analytical groups' dissociation and equilibrium its forms distribution diagram depending on the mediums acidity were proposed. The main spectrophotometric and colorimetric characteristics of the reagent individual forms were calculated.

Keywords: Sunset YellowFCF, chemical chromaticity method, ionization constants.