

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

«Міцелярно-екстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення барвників Тартразину і Жовтого “Сонячний захід”»

«Cloud point extraction and spectrophotometric determination
of Tartrazine and Sunset Yellow FCF dyes»

Виконала: здобувачка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Освітня програма Хімія

Бродарська Анна Віталіївна

Керівник: к.х.н., доц. Олена ГУЗЕНКО _____
(підпис)

Рецензент: к.х.н., доц. Василь МЕНЧУК _____
(підпис)

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
аналітичної та токсикологічної хімії
№ ____ від _____ 2024 р.

Завідувач кафедри
_____ к.х.н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА _____
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № _____
протокол № ____ від _____ 2024 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

Голова ЕК
_____ д.х.н., проф. Ольга ШЕВЧЕНКО _____
(підпис)

Одеса – 2024

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну роботу на здобуття ступеня вищої освіти «магістр» за спеціальністю 102 Хімія виконано на базі кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова та спрямовано на дослідження умов міцелярно-екстракційного концентрування та спектрофотометричного визначення харчових барвників тартразину та жовтого «Захід сонця». Представлена кваліфікаційна робота є частиною досліджень, які проводяться за науково-дослідною темою кафедри № 323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (№ держ. реєстрації 0122U00230).

Мета роботи: оптимізація умов міцелярно-екстракційного вилучення у фазу неіоногенної ПАР Тритону Х-100 іонних асоціатів азобарвників тартразину та жовтого «Захід сонця» з катіонними ПАР.

В результаті даної роботи вивчено процес міцелярної екстракції синтетичних харчових азобарвників тартразину і жовтого «Захід сонця». Встановлені оптимальні умови міцелярно-екстракційного концентрування аналітів та розраховані основні аналітичні характеристики розробленої методики. Запропонована методика спектрофотометричного визначення тартразину й жовтого «Захід сонця» після їх міцелярно-екстракційного концентрування. Розроблена методика є простою, чутливою та екологічно безпечною.

Можлива область визначення мікрокількостей синтетичних харчових барвників.

Ключові слова: спектрофотометрія, нові аналітичні реагенти, кислотно-основні властивості.

Кваліфікаційна робота складається з: 52 стор. машинописного тексту, 12 рисунків, 9 таблиць та 36 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Барвники: їх класифікація та застосування.....	7
1.2. Синтетичні харчові барвники і їх вплив на організм людини	11
1.3. Методи визначення синтетичних барвників.....	15
1.4. Хімічні сенсори в аналізі харчових продуктів.....	20
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	24
2.1. Застосовані реактиви та апаратура	24
2.2. Методики проведення експерименту	26
<i>2.2.1. Методика вибору оптимального рН міцелярної екстракції азобарвників.....</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2. Методика вивчення впливу природи кПАР на міцелярну екстракцію азобарвників</i>	<i>27</i>
<i>2.2.3. Методика дослідження впливу концентрації кПАР на міцелярну екстракцію барвників.....</i>	<i>28</i>
<i>2.2.4. Методика вивчення впливу природи модифікатору на міцелярну екстракцію азобарвників</i>	<i>29</i>
<i>2.2.5. Методика вивчення впливу концентрації модифікатору на міцелярну екстракцію азобарвників.....</i>	<i>30</i>
<i>2.2.6. Методика оптимізації умов міцелярної екстракції азобарвників із залученням планування експерименту за методом латинських квадратів</i>	<i>31</i>
<i>2.2.7. Методика побудови градуювальних графіків для визначення азобарвників у розчинах</i>	<i>32</i>

2.3.	Результати та їх обговорення.....	33
2.3.1.	<i>Хромофорні властивості та спектри світлопоглинання Тартразину та Жовтого «Захід сонця» у розчинах.....</i>	33
2.3.2.	<i>Оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення Тартразину та Жовтого «Захід сонця»</i>	36
2.3.3.	<i>Застосування міцелярно-екстракційного концентрування для спектрофотометричного визначення Тартразину та Жовтого «Захід сонця»</i>	44
	ВИСНОВКИ	47
	ЛІТЕРАТУРА	48
	ДОДАТКИ	

ВСТУП

Синтетичні харчові барвники (СХБ) відіграють значну роль в харчовій промисловості оскільки сприйняття споживачем поняття якості харчових продуктів тісно пов'язане із органолептичними показниками. Індустріалізація продовольчих систем у харчовій промисловості суттєво збільшилась із використанням різноманітних добавок, зокрема таких, як харчові барвники, консерванти, стабілізатори й підсолоджувачі. Наприклад, розчинні у воді барвники застосовуються для фарбування напоїв, кондитерських, хлібобулочних, молочних товарів й іншої продукції. В свою чергу, нерозчинні у воді барвники використовуються для фарбування харчових, фармацевтичних, косметичних продуктів, які містять у своєму складі жири та масла (таблетки, льодяники, помади, мила, шампуні тощо). Натуральні або природні барвники є нестійкими та легко піддаються деструкції, а їх синтетичні аналоги дозволяють одержати інтенсивний колір для відповідних продуктів харчування, який залишається стійким при зберіганні [1]. Варто зауважити, що витрати, котрі пов'язані із виробництвом синтетичних харчових барвників є значно нижчими порівняно з одержанням натуральних барвників. Таким чином, зазначені переваги стимулюють виробників до використання синтетичних барвників, незважаючи на численні дані, що підтверджують їх негативний вплив на здоров'я людини. Наприклад, синтетичні харчові барвники можуть викликати серйозні порушення: нудоту, головний біль, виразки, рак легенів, гіперактивність, анемію [2], а також впливають на зір, шкіру, слизові оболонки тощо.

Основними факторами, які стимулюють використання синтетичних харчових барвників є їх висока термостабільність, кислотостійкість, низька вартість і широкий діапазон кольорів.

Виходячи з вище викладеного, виникає необхідність контролювати вміст СХБ в харчових продуктах. Для цієї мети використовують різні фізико-хімічні

методи, зокрема: спектрофотометрію [3], хроматографію [4], міцелярну екстракцію [5] і ряд інших.

Найбільш поширену групу СХБ складають саме азобарвники, які синтетичними сполуками, в молекулах яких міститься одна або декілька азогруп. Наприклад, типовими представниками азобарвників є метиловий оранжевий, конго червоний, амарант, судан, тартразин, жовтий «Захід сонця» тощо. [6,7].

Основні методичні складнощі при визначенні СХБ залишаються саме в у підходах до їх вилучення з проби та концентрування. До основних методів вилучення та концентрування барвників можна віднести сорбцію та екстракцію. На нашу думку, серед численних екстракційних методів на особливу увагу заслуговують методи міцелярної екстракції. Остання дозволяє поєднати переваги класичної рідинної екстракції (високу ефективність та простоту виконання) із зменшенням навантаження на навколишнє середовище, що відповідає критеріям «зеленої хімії».

Таким чином, метою даної роботи є оптимізація умов міцелярно-екстракційного вилучення у фазу неіоногенної ПАР Тритону X-100 іонних асоціатів азобарвників тартразину та жовтого «Захід сонця» з катіонними ПАР.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Встановити умови вилучення (рН, час, температура, концентрація кПАР, Тритону X 100) іонних асоціатів ТАН та ЖСЗ в міцелярну фазу;
2. Вивчити вплив природи та концентрації катіонної ПАР на утворення та вилучення їх іонних асоціатів з ТАН та ЖСЗ;
3. Обчислити основні хіміко-аналітичні характеристики іонних асоціатів ТАН та ЖСЗ в міцелярній фазі;
4. Апробувати пропонуваній спосіб концентрування азобарвників ТАН та ЖСЗ для їх спектрофотометричного визначення в безалкогольних напоях.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Барвники: їх класифікація та застосування

Харчові барвники - це натуральні, синтетичні (органічні) і неорганічні фарбувальні речовини та їх суміші [1].

Натуральні барвники - це фарбувальні речовини, отримані з рослинних і тваринних джерел фізичним шляхом. Деякі барвники набувають нових технологічних і споживчих властивостей після хімічної модифікації [2].

До натуральних харчових барвників відносяться:

1. Суміші фарбувальних і супутніх речовин, отриманих шляхом екстракції з харчових продуктів або рослинної і тваринної сировини;
2. Карамельний колір, отриманий шляхом термічної карамелізації вуглеводів або використання хімічних реактивів;
3. Мідні комплекси хлорофілу і хлорофіліну [2].

Натуральні харчові барвники отримують з рослинної сировини (квіти, листя, коренеплоди, ягоди) і відходів виробництва виноробних і консервних заводів. Кількість барвників в рослинній сировині коливається від частки до декількох відсотків. Натуральні барвники, в силу свого хімічного походження, найчастіше відносяться до каротиноїдів і флавоноїдів (антоціани, флавони, флавоноли). Наприклад, лікопін надає плодам томатів і шипшини червоний колір. Натуральний жовтий барвник куркумін (E100) відноситься до групи халконових і оксикетонових барвників. Барвник (E101) представлений у вигляді натрієвої солі рибофлавін-5-фосфорної кислоти, барвники рибофлавіну відносяться до групи вітамінів B2. Червоному буряку колір надає барвник беталаїн беталін (E162). Червоний барвник кармін (E120) відноситься до групи хінонів, який отримують з комах кошениль [3].

Синтетичні харчові барвники - це складні органічні фарбувальні речовини, отримані хімічним шляхом. На відміну від натуральних, вони

біологічно інертні, не містять смакових речовин і вітамінів. У порівнянні з натуральними барвниками, синтетичні барвники дають яскраві, насичені кольори, мають технологічні переваги, так як менш чутливі до умов зберігання і технологічної обробки [4].

Неорганічні харчові барвники отримують з мінеральної сировини природного або хімічного походження. До них відносяться деякі дрібнодисперсні метали і оксиди металів (гідроксиди), аморфний вуглець (E152, E153), карбонат кальцію, а також синій пігмент ультрамарин [3, 4].

У другій половині дев'ятнадцятого століття барвники стали широко використовуватися в різних галузях промисловості [5]. Спільний експертний комітет ФАО і ВООЗ з харчових добавок (JECFA) при Продовольчій і сільськогосподарській організації ООН (ФАО) і Всесвітній організації охорони здоров'я (ВООЗ) і Науковому комітеті Європейського Союзу з харчових добавок (SCF) в Європі створений для розробки загальних критеріїв оцінки безпеки харчових добавок. Ці організації встановлюють дозування тієї чи іншої добавки, дають рекомендації щодо дозволу або заборони їх використання [4, 6].

Відповідно до Міжнародної системи нумерації (INS), що входить в Кодекс ФАО-ВООЗ про харчові продукти, всім харчовим добавкам присвоюється числовий номер з буквою «Е» [7].

В даний час відомо більше 60 найменувань синтетичних харчових барвників [4]. У більшості країн є свої списки харчових барвників, які дозволено використовувати в їжу. В Україні барвники поділяються на чотири види:

1. Дозволені харчові барвники;
2. Заборонені харчові барвники: цитрусовий червоний (E121), червоний амарант (E123), червоний 2Г (E128);
3. Недозволені харчові барвники, які не були протестовані або не мають достовірних результатів, наприклад, еритрозин (E127), коричневий ФК

(E154), алюміній (E173), рубіновий літол БК (E180);

4. Дозволені до використання в Україні, але заборонені в Європейському Союзі, наприклад, зелений S (E142), тартразин (E102) [8].

У зв'язку з отриманням нових наукових даних про властивості і впровадженням нових лікарських препаратів список дозволених добавок для харчового виробництва періодично переглядається і оновлюється [9 – 11]. В даний час в Україні список дозволених харчових барвників набагато менше, ніж в Євросоюзі і США.

Області застосування барвників дуже різноманітні. Наприклад, в харчовій промисловості вони використовуються для додання певного кольору харчовим продуктам [12], що дозволяє:

1. Створювати широкий асортимент харчових продуктів, що відрізняються за кольором (цукерки, карамель, мармелад, безалкогольні та слабоалкогольні напої, желе, морозиво, йогурти, жувальна гумка тощо);
2. Відновити змінений колір продукту в процесі технологічного процесу або зберігання;
3. Для підвищення інтенсивності природного кольору продукту;
4. Зберігають постійні колірні характеристики харчових продуктів незалежно від щорічних коливань якості сировини [13 – 15].

Області застосування деяких барвників представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Використання основних синтетичних барвників [4, 6, 15]

Назва та код	Застосування	Дозування г/кг
Тартразин, E102	Безалкогольні та алкогольні напої, варення, желе, морозиво, приправи, кондитерські вироби, побутова хімія, барвник для вовни і шовку. У країнах ЄС, Схвалено США в лікарських засобах.	0,05 – 0,5
Жовтий "Захід сонця", E110	Безалкогольні напої, морозиво, фарбування лосося і креветок, барвники для вовна і шовк. У країнах ЄС, США, він дозволений в лікарських засобах і косметичці.	0,005 – 0,05
Азерубін, E122	Безалкогольні напої, морозиво, кондитерські вироби, консервовані фрукти, фарба для вовни. У країнах ЄС, Україні, США він дозволений в лікарських і Косметичці.	0,05 – 0,5
Амарант, E123	Безалкогольні напої, морозиво, кондитерські вироби, консервовані фрукти. Під заборону потрапили Україні та США.	0,05 – 0,5
Понсо 4R, E124	Безалкогольні напої, морозиво, кондитерські вироби, консервовані фрукти, рибні продукти, драже, фарби для вовни та шовку. У країнах ЄС дозволено в'їзд до США в лікарських засобах і косметичних засобах.	0,05 – 0,5
Еритрозин, E127	Фарбування продуктів переробки вишні, барвник для вовни і шовку. У країнах ЄС, він дозволений в лікарських засобах і косметичних засобах.	0,015 – 0,3
Синій патент V, E131	Безалкогольні напої, кондитерські вироби, десерти, побутова хімія, фарба для вовни. У країнах ЄС це дозволено в фармацевтиці та косметичці.	0,05 – 0,5
Індиго кармін, E132	Кондитерські вироби, лікери, морозиво, десерти, драже, барвники для вовни, шовку, бавовни. У країнах ЄС і Україні він дозволений в фармацевтиці та косметичці.	0,01 – 0,5
Синій блискучий FCF, E133	Кондитерські вироби, морозиво, напої, побутова хімія. У країнах ЄС, США, він дозволений в лікарських засобах і косметичці.	0,001 – 0,1
Зелений С, E142	Кондитерські вироби, барвники для вовни і шовку. У країнах ЄС це дозволено в фармацевтиці та косметичці.	0,01 – 0,05

Крім того, для створення потрібного кольору використовуються суміші барвників. Це все частіше використовується у виробництві лікерних і безалкогольних напоїв [13].

Барвники використовуються також у фармації для додання необхідного відтінку медикаментам, у медицині під час гістологічних досліджень [14], у косметології, парфумерії та інших сферах [14, 15].

1.2. Синтетичні харчові барвники і їх вплив на організм людини

Органічні синтетичні харчові барвники за хімічним походженням можна розділити на такі класи:

1. Триарилметан (патентований синій V E131, синій глянцевиий FCF E133, зелений S E142);
2. Хінолін (хіноліновий жовтий E104);
3. Індигоїдні барвники (індигокармін E132);
4. Азобарвники (тартазин E102, жовтий захід E110, кармоазин E122, малиновий 4R E124, чарівний червоний AC E129, блискучий чорний BN E151, коричневиий NT E155);
5. Ксантеновые (еритрозин E127).

Зміст основного компонента в препаратах синтетичних харчових барвників становить 85 – 95 %, вміст побічних продуктів менше 1 %, вихідних продуктів синтезу становить 5 – 15 % (табл. 1.2). У харчовій промисловості використовуються 1% водні розчини харчових барвників. Порошкоподібні барвники використовуються в сухих напівфабрикатах (сухих сумішах для кексів, концентратах напоїв, желе і т. д.). Суміші барвників дозволяють отримати різноманітні кольори і відтінки, які не представляються можливими створюють за допомогою окремих барвників. Слід зазначити, що деякі синтетичні барвники втрачають частину свого кольору при фарбуванні і при зберіганні харчових продуктів. Так, азобарвники знебарвлюються на 7 – 15%,

причому найбільш стабільними є E102 і E129, а найменш – E110. Трифенілметанові барвники втрачають до 10% свого кольору при фарбуванні і до 18% при зберіганні [15].

Таблиця 1.2

Характеристика основних синтетичних барвників [4]

Код	Назва	Зміст барвника, %, не менше ніж	Водний колір розчин барвника	ДБН *, мг/кг Маса тіла (JECFA)
E102	Тартразин	85	Жовтий	7,5
E104	Хіноліновий жовтий	70	Лимон-жовтий	10,0
E110	Жовтий «захід» ФКФ	85	Оранжевий	2,5
E121	Цитрусовий червоний		Червоний	Не встановлено
E122	Кармоазин, Азорубін	85	Малина	4,0
E123	Амарант	85	Червоний	0,5
E124	Понсо 4Р	80	Червоний	4,0
E127	Еритрозин	87	Червоний	0,6
E128	Червоний 2G	80	Червоний	0,1
E129	Чарівний червоний динамік	85	Червоний	7,0
E131	Синій запатентований V	85	Синій	Не встановлено
E132	Індиго-кармін	85	Синій	5,0
E133	Синій Шайні ФКФ	85	Синій	12,5
E142	Зелений С	80	Синьо-зелений	Не встановлено

* ДБН - допустима добова норма споживання даного барвника

На підставі результатів токсикологічних досліджень, отриманих останнім часом, оцінюється небезпека барвників для людини. По параметри гострої пероральної токсичності, синтетичні харчові барвники відносять до 3 і 4 класів небезпеки. Результати дослідження токсичності синтетичних барвників свідчать про те, що в залежності від дози вони можуть викликати небажані ефекти [9].

Розрахунок максимально допустимих рівнів (МДР) барвників проводиться виходячи з можливості одночасного прийому декількох харчових продуктів, що містять регульований барвник, добового раціону, а також значень ДБН:

$$\text{МДР} = \text{ДБН} \cdot \text{П} / 100\text{М} \text{ (мг/кг)},$$

де ДБН – допустима добова норма споживання цього барвника, мг (для дорослої людини ДБН = 60 ДБН); П - надходження барвника з одним видом продукції, в процентному співвідношенні від ДБН (в кожному конкретному випадку визначається індивідуально); М - вага (в кг) даного виду продукту в добовому раціоні [15].

Токсикологічні дослідження показали, що синтетичні барвники знижують рівень нейромедіатора дофаміну в головному мозку, який викликає гіперактивність у дітей і негативно впливає на когнітивні здібності. Виходячи з результатів таких досліджень, лише кілька країн заборонили використання синтетичних барвників у продуктах, призначених для дітей [9].

Дефіцит натуральних барвників, висока собівартість їх виробництва призвели до того, що синтетичні барвники знайшли широке застосування у виробництві харчових продуктів. Синтетичні барвники є типовими представниками ксенобіотиків в продуктах харчування, і токсикологічні дослідження свідчать, що багато хто з них шкідливі або небезпечні для здоров'я, а тому їх максимальний рівень в харчових продуктах регламентується [9].

Вибір і дозування синтетичних барвників для виробництва харчового продукту залежить від бажаного кольору і необхідної інтенсивності кольору, а також від фізичних і хімічних властивостей продукту [11]. Таблиця 1.3. Представлені рекомендовані дозування синтетичних барвників.

Таблиця 1.3

Рекомендовані дози синтетичних барвників [4]

Область застосування	Рекомендована доза барвника, г/т	
	Готова продукція	
	Жовтий і помаранчевий	Синій і червоний
Безалкогольні напої	15...30	10...15
Кондитерські вироби	20...50	15...25
Морозиво	15...50	5...15
Молочні продукти	20...40	10...25
Ковбаси	–	5...20
Сири	5...20	–
Пюре, джеми тощо	30...50	10...30

Синтетичні барвники самі по собі фізіологічно інертні, але можуть містити шкідливі побічні продукти синтезу, так як основна фарбувальна сполука найчастіше становить лише 80% [2, 4, 15]. Перетворення цих барвників в забарвлених ними продуктах і в організмі людини вивчені недостатньо.

Ступінь небезпеки синтетичних барвників залежить від різних факторів і, в першу чергу, від концентрації [10]. Продукти розпаду барвників можуть накопичуватися в організмі до небезпечної межі. Тому їх використання в дитячому харчуванні особливо небезпечно. Серед наслідків вживання харчових барвників можна виділити: розвиток у дітей синдрому дефіциту уваги і гіперактивності; алергія і напади астми; розвиток онкологічних

захворювань; вроджені дефекти [15]. Медико-біологічні дослідження, проведені в багатьох країнах світу, показують зв'язок між зростанням різних захворювань і вживанням харчових добавок. У країнах Європейського Союзу і США почали поступово відмовлятися від найнебезпечніших барвників, шкідливих для здоров'я (табл. 1.4). Слід зазначити, що єдиної думки про ступінь небезпеки синтетичних барвників немає.

Таблиця 1.4

Шкідливі харчові барвники [10]

Тяжкості	Код на барвник
Дуже небезпечно	E123
Небезпечний	E102, E103, E105, E110, E111, E120, E121, E124, E125, E126, E127, E129, E130, E154, E155, E180
Канцерогенних	E131, E142, E153

В Україні контроль за дотриманням стандартів вмісту синтетичних барвників в харчових продуктах покладений на виробника. Склад барвників різних виробників може сильно відрізнятися за ступенем небезпеки через наявність домішок. Державні норми щодо домішок у харчових добавках можуть бути переглянуті з часом у міру розвитку аналітичних методів та появи нових токсикологічних даних.

У зв'язку з цим особливо важливим є контроль за вмістом синтетичних барвників у продуктах харчування, і розробка методів аналізу є однією з актуальних тем останніх років.

1.3. Методи визначення синтетичних барвників

В даний час для визначення синтетичних харчових барвників в харчових продуктах використовуються такі методи аналізу: спектрофотометрія, хроматографія (газорідинна хроматографія (ГРХ) [16, 17], високоефективна

рідина хроматографія (ВЕРХ), тонкошарова хроматографія (ТШХ)), електрохімічні та інші методи аналізу. Всі ці способи не є універсальними для всього спектру харчових синтетичних барвників, так як існує від 4 до 10 барвників.

Найбільш широко використовуються ВЕРХ і ТШХ. Так, автори [18] в обернено-фазових і іонно-парних ВЕРХ використовують органічні розчинники (ацетонітрил) та реагент іонної пари (дигідрофосфат тетрабутиламонію) розділяли 10 барвників в режимі ізократичного елюювання, межа виявлення становила 10 – 30 мкг/л.

Поєднання ВЕРХ з мас-спектроскопією дозволило виявити вісім сульфованих азобарвників зі значною різницею в структурі, що містять різні іонно-парні реагенти у водно-метанольних рухливих фазах [19, 20].

У [21] запропонований метод визначення тартразину (E102), амаранту (E123), еритрозину (E127) та індигокарміну (E132) у напоях ВЕРХ зі зворотною фазою за допомогою спектрофотометричного детектора на основі діодної матриці. Як було показано авторами [15], при використанні УФ-детектора з діодною матрицею і масового детектора знижується трудомісткість ідентифікації аналізованих речовин і визначення їх кількісного вмісту.

Авторами [15] показано, що ТШХ поступається ВЕРХ за роздільною здатністю, але істотними недоліками ВЕРХ є складне і дороге обладнання і підвищені вимоги до ступеня очищення розчинників. Основна проблема полягає в складній пробопідготовці: необхідність екстракції з харчової матриці. Крім того, екстрагувати барвники необхідно в незмінному вигляді (тобто без зміни структури за рахунок впливу рН або реагентів). Цей метод не може бути застосований для червоних харчових барвників, так як барвники виходять в єдиному піку через занадто високу елююючої здатності рухомої фази.

Тонкошарова хроматографія широко використовується при аналізі барвників. Нещодавно розроблені нові сорбенти, пристрої для відбору проб,

нові мобільні фази і методи елюювання, а також використання скануючих денситометрів для кількісного визначення дозволяють досягти більш високої роздільної здатності, кращої відтворюваності результатів якісного і кількісного аналізу TLC, а також кращого виявлення харчових синтетичних барвників [14 – 16].

Синтетичні барвники утворюють на хроматографічній пластинці кольорові плями, які добре видно неозброєним оком, що дозволяє проводити швидко візуальну оцінку результатів аналізу. Наприклад, метод двовимірної тонкошарової хроматографії на пластинах Сорбфіл з використанням рухомої фази (1:1:2:2) метанол-пропанол-2-етилацетат-води оптимізував умови розділення синтетичних харчових барвників E102, E110, E122, E124, E128, E129, E133 [15], а застосування УФ та ІЧ спектроскопії в ТЛК дозволило виявити синтетичні барвники в багатокомпонентній суміші [14].

Для визначення барвників в лимонадах і соках був запропонований новий варіант тонкошарової хроматографії – мікроколونкова рідинна адсорбційна хроматографія, яка характеризується більш високою виразністю за рахунок меншої довжини розділового шару сорбенту [25].

В даний час неможливо виділити універсальні умови сепарації (система розчинник – сорбент) для більшості харчових синтетичних барвників. Це пов'язано з тим, що синтетичні харчові барвники мають аналогічні значення R_f , щільно заповнюючи практично весь можливий R_f -інтервал (0,10 – 0,95), що є сильною перешкодою для проведення TLC з хорошою роздільною здатністю [30].

Для поліпшення роздільної здатності при поділі синтетичних харчових барвників авторами [13] був запропонований метод двовимірної електроосмотичної тонкошарової хроматографії. Розділення барвників E102, E110, E122, E124, E128, E129, E132, E133 проводилося в горизонтальна камера із замкнутим сорбційним шаром з використанням рухомої фази, що містить

20 мМ додецилсульфату натрію в диметилсульфоксиді при напрузі 0,5 кВг і струмі 1000 мкА.

Поєднання ТШХ і денситометрії з комп'ютерною обробкою даних з твердофазними методами екстракції дозволило визначати окремі і змішані барвники з похибкою не більше 10% [12].

Спектральні методи також широко використовуються для аналізу барвників. Зокрема, барвники визначають методом спектроскопії поглинання дифузного відбиття і люмінесценції, коли потрібне виявлення тільки однієї конкретної речовини, так як спектри поглинання барвників накладаються один на одного. У разі аналізу суміші барвників необхідно використовувати математичну обробку спектрів поряд з попереднім поділом. Для розширення можливостей спектральних методів аналізу барвників використовуються хемометричні методи обробки результатів [26]. Тим не менш, для визначення моноазобарвників в основному використовуються спектрофотометричні методи.

Автори [8] використовували похідну спектрофотометрії з нульовим перетином для кількісної оцінки синтетичних харчових барвників тартразину (Е102) і жовтого заходу сонця (Е110) при спільній присутності в газованих безалкогольних напоях. Похибка методу не перевищує 7%.

Запропонований метод визначення барвника Е110, заснований на його попередньому сорбційному екстрагуванні з напоєм «Помаранчевий» і подальше визначення методом спектроскопії дифузного відбиття безпосередньо в фазі сорбенту оксиду алюмінію.

ЯМР-спектроскопія є найбільш прийнятною для вимірювання фрагментного складу барвників, визначення хімічної структури, характеру її зміни в різних процесах, а також прогнозування деяких практично важливих властивостей. Однак цей метод не підходить для кількісного визначення барвників, так як метаболітів утворюється дуже багато.

Капілярний електрофорез використовується і для аналізу барвників, зокрема, поєднання капілярного електрофорезу з надчутливими лазерно-індукованими флуоресцентними детекторами дозволяє використовувати цей метод для аналізу надзвичайно малих кількостей речовини [16].

Запропоновано визначати флуориметрично червоні барвники в харчових продуктах після електрофоретичного розділення. Показана перевага капілярного електрофорезу над ВЕРХ (висока роздільна здатність і виразність аналізу), проте неможливо визначити речовини, нерозчинні у воді і водно-органічних сумішах не знайшли широкого застосування для визначення барвників. Однак у ряді досліджень для визначення синтетичних барвників використовуються методи адсорбційної вольтамперометрії, імпульсна диференціальна полярографія і потенціометрія. Наприклад, азобарвники в безалкогольних напоях і цукерках визначалися вольтамперометрично [27 – 32]. Межі виявлення барвників становили 1,4 – 3,5 мкмоль/дм³.

Крім того, для аналізу харчових барвників успішно використовується імуноферментний метод на основі антитіл IgE, IgG та IgA до барвників E102, E110, E122, E124 та E132. А також тест-системи STYLELAB для кількісного та якісного визначення тартразину в харчових продуктах, напоях, ліках, косметичці та залишкового вмісту трифенілметанових барвників у рибних продуктах. Тривалість аналізу становить близько 2 годин. Недоліком методу є складна пробопідготовка.

Використання класичних методів аналізу синтетичних барвників має ряд істотних недоліків: досить складна пробопідготовка, дороге і громіздке обладнання, тривалість аналізу. В даний час однією з тенденцій розвитку аналітичної хімії є розробка експрес-методів аналізу, що характеризуються високою доступністю, і, в той же час, мають достатній рівень чутливості і селективності. Головною перевагою цих методів є простота, доступність, ефективність, а переносимість використовуваного обладнання дозволяє використовувати їх в польових умовах, тобто безпосередньо на місці подій.

Найбільш перспективними є експрес-методи аналізу, що виконуються в автоматичному режимі. Представниками аналітичних систем, що поєднують в собі ці якості, є хімічні сенсори, які істотно доповнюють стандартні аналітичні методи аналізу.

1.4. Хімічні сенсори в аналізі харчових продуктів

Розвиток сенсорних технологій став можливим в результаті створення нових полімерних матеріалів, досягнень в області мікроелектроніки і нанотехнологій, широкого використання мікропроцесорів і ЕОМ [1-18]. В даний час величезна кількість експериментального матеріалу присвячена створенню хімічних сенсорів для визначення неорганічних і органічних сильно летких речовин [1-18].

Хімічний сенсор – це портативний пристрій, який реагує з певною вибірковістю на специфічні властивості хімічних речовин (аналітів) і дозволяє реєструвати цю реакцію у вигляді відповідного сигналу, який корелює з концентрацією аналіту [1-18]. Хімічний датчик складається з наступних частин: матеріалу датчика, перетворювача відповіді (перетворювача) і системи обробки електричного сигналу. У датчиках є два типи перетворювачів – хімічні та фізичні, які тісно контактують один з одним. Хімічний перетворювач складається з шару чутливого матеріалу, який вибірково реагує на компонент, що підлягає визначенню: він здатний відображати наявність компонента, що підлягає визначенню, і зміна його змісту [7-10]. У білясенсорному просторі або на його поверхні в результаті хімічної або біохімічної реакції аналіту з реагентами відбувається перетворення аналітичного сигналу в фізичний в масштабі реального часу [12-15].

Хімічні сенсори поділяються на: електрохімічні, оптичні (волоконно-оптичні), акустичні-хвильові та ін.

Електрохімічні датчики дозволяють аналізувати газові і рідкі середовища, суспензії. За допомогою електрохімічних датчиків можна визначити вміст O_2 , Cl_2 , H_2S , оксидів N, C, S, розчинів рН в напоях, причому без попередньої пробопідготовки. Серед електрохімічних сенсорів найбільшого поширення набули потенціометричні сенсори, які використовують іоноселективні електроди для виявлення NO_3^- та NO_2^- в овочах, м'ясних та молочних продуктах, дитячому харчуванні.

Останнім часом в аналітичній практиці ведуться інтенсивні роботи по створенню сенсорних пристроїв для розпізнавання запахів при аналізі харчових продуктів. Наприклад, [10-12] було запропоновано використовувати газочутливі сенсори по відношенню до триметиламіну для кількісного визначення складу летких компонентів білкової і ліпідної природи в продуктах термічної переробки риби в діапазоні концентрацій триметиламінів від 0,81 до 52,0 ppm.

Також для розпізнавання газоподібних речовин у контролі якості харчових продуктів використовуються мультисенсорні системи «електронний ніс» [1-18]. Перспективи використання електронних носових систем пов'язані з мінімізацією числа датчиків в системі датчиків, підвищенням порогу чутливості, зниженням вартості.

В даний час п'єзосенсори є одним з перспективних напрямків в розробці хімічних сенсорів. Принцип дії заснований на зміні частоти коливань кварцового п'єзокристала в результаті селективної сорбції речовини, що підлягає визначенню на полімерній плівці, нанесеної на поверхню електрода датчика. До переваг п'єзоелектричних датчиків можна віднести можливість роботи в режимі on-line, можливість автоматизації вимірювань і інтерпретації сигналів, їх універсальність і компактність. П'єзодатчики стійкі до змін навколишнього середовища і здатні працювати в широкому діапазоні температур.

Залежність частоти резонансу кристала кварцу АТ-зрізу (кут зрізу $34,35^\circ 30'$) від маси покриття, що сорбує аналіт з газової фази, описується рівнянням Зауербрея.

При створенні сенсорних пристроїв, призначених для аналізу харчових продуктів, використовується принцип виявлення ароматоутворюючих речовин в газовій фазі. Кількість цих речовин, що виявляються в продуктах харчування, в останні роки значно зросла. До них відносяться спирти $C_2 - C_6$, ацетальдегід, гексанал, ацетон, етилацетат, оцтова кислота, насичені жирні кислоти $C_2 - C_{18}$. Наприклад, для розробки сенсорного пристрою, що використовується для контролю якості кави і коньяку, був запропонований метод п'єзокварцового мікрозважування з плівковим покриттям на електродах з різною полярністю.

Крім того, модифіковані п'єзосенсори можуть бути використані для виявлення зміни аромату при введенні в їжу штучних ароматизаторів та інших добавок, фальсифікації напоїв і соків, молочних продуктів, кондитерських виробів [1-18].

При роботі в рідині спостерігаються відхилення від лінійної залежності зміни резонансної частоти п'єзокварцу від прикладеної маси, використовуваної для газової фази, за рахунок впливу властивостей розчинів (щільність, в'язкість, діелектрична проникність, електропровідність). У зв'язку з цим використання п'єзосенсорів при аналізі рідких середовищ було обмежене протягом тривалого часу. Пізніше були запропоновані пристрої, які контактують з рідиною з одного боку. В даний час визначення речовин в рідинах п'єзосенсорами здійснюється наступними способами: шляхом занурення датчика в аналізований розчин і нанесення аліквоти на поверхню датчика, закріпленого горизонтально.

Наприклад, в [3-15] амінокислоти в модельних розчинах визначалися немодифікованим п'єзоелектричним датчиком шляхом занурення і осадження аналіту на поверхню електрода датчика. Показано, що перший спосіб підходить для роботи в «польових» умовах, а другий - для лабораторій.

Оскільки п'єзокварцовий датчик з немодифікованою поверхнею недостатньо вибірковий, необхідно попередньо розділити суміш амінокислот.

Незважаючи на те, що немодифіковані п'єзоелектричні датчики можуть бути використані при виявленні речовин в рідинах [4-18], найбільше практичне значення мають селективні датчики. Модифіковані п'єзосенсиори можуть бути використані для виявлення амінокислот і жирних кислот в харчових продуктах [5-10].

П'єзосенсиори на основі полімерів з молекулярними відбитками олеїнової та пальмітинової кислот були використані в якості детекторів в проточно-інжекторному аналізі для визначення жирних кислот в рослинній олії [5-10]. Для селективного покриття п'єзоелектричних датчиків можуть використовуватися не тільки полімерні системи, але і матеріали біологічної природи. У роботі [19] показана принципова можливість використання імуносенсорів в аналізі харчових продуктів. Після модифікації поверхні п'єзокристала біохімічними реагентами, такими як антитіла або антигени, були використані імуносенсиори для виявлення пестицидів, антибіотиків і амінокислот в їжі [18, 19].

Створення селективних датчиків, що реагують на наявність певного компонента, є актуальним завданням. Для її вирішення найбільш придатні полімерні матеріали, так як в даний час існує великий обсяг як теоретичних, так і практичних досліджень властивостей цих матеріалів, що дозволяє отримувати їх із заздалегідь заданими характеристиками [17-19].

Отже, з аналізу наведеного огляду літератури можна дійти **висновку**, що розробка нових способів концентрування, вилучення та визначення харчових барвників залишається важливою задачею аналітичної хімії сьогодення, а перспективними вбачаються методи міцелярної екстракції [34-36] з подальшим спектрофотометричним детектуванням.

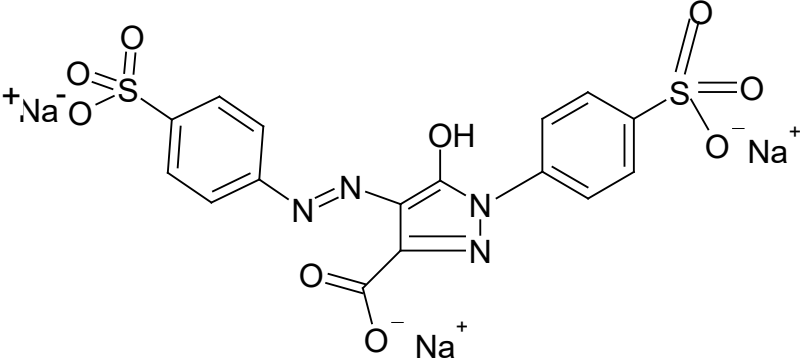
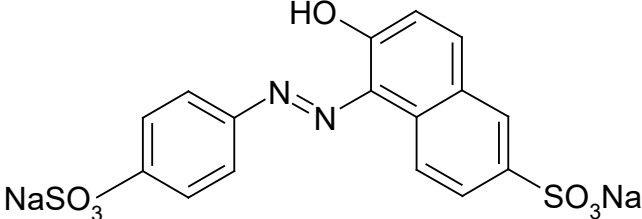
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Застосовані реактиви та апаратура

В якості об'єктів дослідження в даній роботі було обрано синтетичні харчові азобарвники – Тартразин (E102) та Жовтий «Захід сонця» (E110), структурні формули та довжини хвиль максимального світлопоглинання наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Об'єкти дослідження і їх фотометрична характеристика

Синтетичний харчовий азобарвник	Структурна формула	λ_{\max} , нм
Тартразин E102		465
Жовтий «Сонячний захід» E110		482

E102 (Тартразин): потрібно зазначити, що продукти, до складу яких він входить, є протипоказаними людям із хронічними захворюваннями, й особливо, це стосується людей, котрі страждають від різних видів алергії та бронхіальною астмою.

E110 (Жовтий «сонячний захід»): протипоказаний людям з непереносимістю аспірину. Також ця добавка може провокувати шкірні висипання, нежить, блювоту, шлункові спазми, нетравлення шлунку.

а) Застосовані реактиви

1. Вихідний стандартний розчин барвника Тартразину (ТАН) з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готують розчиненням точної наважки барвника 0,5343 г в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл.
2. Вихідний стандартний розчин барвника Жовтий «Захід сонця» (ЖСЗ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готують розчиненням точної наважки барвника 0,4524 г в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл.
3. Робочий розчин цетилпіридиній хлорид (ЦПСІ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчинення 0,16975 г сухої речовини в гарячій підкисленій дистильованій воді, потім після охолодження доводили об'єм до 500 мл.
4. Розчини кислот, які використовували в роботі: хлоридної, сульфатної, нітратної, оцтової, саліцилової з концентрацією 0,1 М готували з фіксаналів або за точною наважкою.
5. Робочий розчин калій хлориду 1 М готували розчиненням відповідної точної наважки у воді, розчини з меншою концентрацією – розбавленням вихідного.
6. Розчин ініціатору міцелярної екстракції: саліцилату натрію із концентрацією 0,1 М готували розчиненням точної наважки сухого препарату у воді.
7. Робочий розчин нейногенної ПАР Тритону X 100 із концентрацією 10 об.% готували розведенням чистої речовини: 25 мл Тритону X 100 вносили у мірну колбу місткістю 250 мл та розбавляли дистильованою водою.

8. Буферний розчин, а саме універсальний буферний розчин із необхідним значенням рН готували згідно стандартних методик.

б) Застосовані прилади та апаратура

- Спектрофотометр СФ-2000, Specord UV VIS.
- Іономір універсальний И-160М.
- Електроди: хлорсрібний, скляний.
- Годинник.

Для створення необхідної кислотності розчинів застосовували розчини сульфатної кислоти, гідроксиду натрію й універсальні буферні розчини.

Електроні спектри поглинання досліджуваних розчинів у видимій та УФ ділянці електромагнітного спектру реєстрували із використанням спектрофотометрів Specord UVVIS (Carl Zeiss, Німеччина) та СФ-2000 (ОКБ «ЛОМО-СПЕКТР») в кварцових кюветах із товщиною поглинаючого шару 1 см, а також у скляних кюветах із товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см.

Вимірювання рН досліджуваних розчинів виконували потенціометричним методом із використанням іономіру И-160М з електродною парою, котра складається із скляного індикаторного електроду типу ЭСЛ-63-07 та хлорсрібного електроду порівняння типу ЭВЛ-1МЗ. Складену потенціометричну установку перед початком роботи калібрували із використанням стандартних буферних розчинів.

2.2. Методики проведення експерименту

2.2.1. Методика вибору оптимального рН міцелярної екстракції азобарвників

Тартразин

В поліпропіленові пробірки вносять по 1 мл розчину ТАН з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону Х-100 з концентрацією

10%, 1 мл розчину кПАР із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з потрібним рН від 1-4,5 (Δ рН 0,5) доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної. До останньої додають 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання відносно дистильованої води.

Жовтий «Сонячний захід»

В поліпропіленові пробірки вносять по 1 мл розчину ЖСЗ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону Х 100 з концентрацією 10%, 1 мл розчину кПАР із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з потрібним рН від 1-4,5 (Δ рН 0,5) доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Обережно відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної. Останню розбавляють 1 мл ізопропілового спирту, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання відносно дистильованої води.

2.2.2. Методика вивчення впливу природи кПАР на міцелярну екстракцію азобарвників

Тартразин

В пробірки вносять по 1 мл розчину ТАН з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону Х 100 з концентрацією 10%, 1 мл розчину кПАР: ЦПСІ, ЦТАБ, ДАСІ, ТБАЙ з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки,

переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання відносно дистильованої води.

Жовтий «Сонячний захід»

В пробірки вносять по 1 мл розчину ЖСЗ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону X 100 з концентрацією 10%, 1 мл розчину кПАР: ЦПСІ, ЦТАБ, ДАСІ, ТБАЙ з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку потім розбавляють 1 мл ізопропілового спирту, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання відносно дистильованої води.

2.2.3. Методика дослідження впливу концентрації кПАР на міцелярну екстракцію барвників

Тартразин

В пробірки вносять по 1 мл розчину ТАН з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону X 100 з концентрацією 10%, 0,5-2 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Обережно відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, а останню розбавляють 1 мл

ізопропанолу, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання відносно дистильованої води.

Жовтий «Сонячний захід»

В пробірки вносять по 1 мл розчину ЖСЗ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону Х 100 з концентрацією 10%, 0,5-2 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку потім розбавляють за допомогою 1 мл ізопропілового спирту, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання відносно дистильованої води.

2.2.4. Методика вивчення впливу природи модифікатору на міцелярну екстракцію азобарвників

Тартразин

В пробірки вносять по 1 мл розчину ТАН з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону Х 100 з концентрацією 10%, 1 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину (саліцилової кислоти, калій хлориду, H_2SO_4 , HNO_3 , натрій саліцилату) із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку потім розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання одержаних розчинів відносно дистильованої води.

Жовтий «Сонячний захід»

В пробірки вносять по 1 мл розчину ЖСЗ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону X 100 з концентрацією 10%, 1 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 мл розчину (саліцилової кислоти, калій хлориду, H_2SO_4 , HNO_3 , натрій саліцилату) із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі $90^\circ C$ на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку потім розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання одержаних розчинів відносно дистильованої води.

2.2.5. Методика вивчення впливу концентрації модифікатора на міцелярну екстракцію азобарвників

Тартразин

В пробірки вносять по 1 мл розчину ТАН з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону X-100 з концентрацією 10%, 1 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1-3 мл розчину саліцилової із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі $90^\circ C$ на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку після цього розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання добутих розчинів відносно дистильованої води.

Жовтий «Сонячний захід»

В пробірки вносять по 1 мл розчину ЖСЗ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону X-100 з концентрацією 10%, 1 мл розчину ЦПСІ із

концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1-3 мл розчину саліцилової із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, універсальним буферним розчином з рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку після цього розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Реєструють спектри світлопоглинання добутих розчинів відносно дистильованої води.

2.2.6. Методика оптимізації умов міцелярної екстракції азобарвників із залученням планування експерименту за методом латинських квадратів

При розробці методик аналізу нових речовин і матеріалів необхідним є підбір оптимальних умов аналізу. Під оптимальними розуміють умови, які забезпечують найкращі результати аналізу, а саме максимальну чутливість, відтворюваність, селективність та правильність. При виборі оптимальних умов доводиться проводити велику кількість вимірювань, оскільки на результати аналізу може впливати багато факторів: рН, іонна сила, температура, тип розчинника тощо.

Кількість вимірювань може бути суттєво скорочена, якщо застосовувати спеціально розроблені методи планування експерименту, наприклад, метод латинських квадратів. Латинські квадрати представляють собою квадратну таблицю, яка складається із символів, що розташовані в рядках та стовпцях. Число рядків та стовпців однакові і кожен символ зустрічається один з одним лише один раз.

Таблиця 2.2

Планування експерименту за методом латинських квадратів

$A_1B_1C_1$	$A_2B_1C_2$	$A_3B_1C_3$	$A_4B_1C_4$
$A_1B_2C_4$	$A_2B_2C_1$	$A_3B_2C_2$	$A_4B_2C_3$
$A_1B_3C_3$	$A_2B_3C_4$	$A_3B_3C_1$	$A_4B_3C_2$
$A_1B_4C_2$	$A_2B_4C_3$	$A_3B_4C_3$	$A_4B_4C_1$

Під факторами А, В, С кодують умови міцелярно-екстракційного вилучення азобарвників - рН (1-3,5), об'єм тритону Х 100 (0,5-2 мл) та об'єм електроліту (1-3 мл). Після серії вимірювань, дані в таблиці піддають простій обробці, визначаючи суми результатів по кожному фактору, враховуючи при сумуванні тільки ті досліди, в яких знаходиться даний рівень ($\Sigma A_1, \Sigma A_2, \Sigma A_3, \Sigma A_4, \Sigma B_1, \Sigma B_2, \Sigma B_3, \Sigma B_4, \Sigma C_1, \Sigma C_2, \Sigma C_3, \Sigma C_4$).

2.2.7. Методика побудови градувальних графіків для визначення азобарвників у розчинах

Тартразин

В поліпропіленові пробірки вносять по 0,1-1 мл розчину ТАН із концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону Х-100 із концентрацією 10% та 1 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л й 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а далі універсальним буферним розчином із рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Вимірюють оптичну густину у діапазоні при довжині хвилі максимального світлопоглинання відносно відповідного розчину порівняння. Будуєть графік залежності у координатах $A = f(C)$.

Жовтий «Сонячний захід»

В поліпропіленові пробірки вносять по 0,1-1 мл розчину ТАН із концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2,5 мл розчину Тритону Х-100 із концентрацією 10% та 1 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л й 2 мл розчину саліцилової кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а далі універсальним буферним розчином із рН 2,5 доводять об'єм розчину до

10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90°C на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об./хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, яку розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Вимірюють оптичну густину у діапазоні при довжині хвилі максимального світлопоглинання відносно відповідного розчину порівняння. Будують графік залежності у координатах $A = f(C)$.

2.3. Результати та їх обговорення

2.3.1. Хромофорні властивості та спектри світлопоглинання Тартразину та Жовтого «Захід сонця» у розчинах

Хромофорні властивості молекули ТАН, як типового представника азосполук, обумовлені наявністю азогрупи, що поєднана із ауксохромною гідроксогрупою через π -системи ароматичних ядер. Ураховуючи негативні заряди двох сульфогруп, котрі відповідають лише за розчинність ТАН у воді, світлопоглинаючу частинку можна уявити у вигляді H_2R^{2-} . Нами було досліджено світлопоглинання розчинів ТАН у широкому інтервалі рН 1÷12, а отримані електронні спектри поглинання наведено на рис. 2.1.

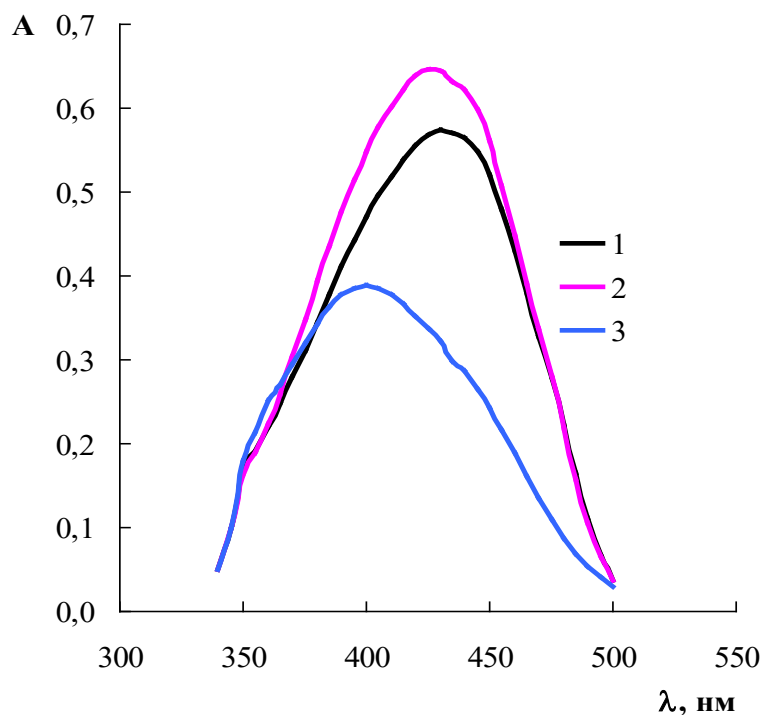


Рис. 2.1. Спектри світлопоглинання водного розчину ТАН (1 – рН 1; 2 – рН 7; 3 – рН 12), $C_{\text{ТАН}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Як можна побачити з рис. 2.1 (спектр 1) в кислому середовищі при рН 1 в електронному спектрі водного розчину ТАН присутня одна широка та інтенсивна смуга світлопоглинання з $\lambda_{\text{макс}} = 430$ нм. При підвищенні рН розчину до рН 7 (спектр 2) спостерігається незначний гіпсохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 5$ нм) відносно смуги поглинання при рН 1 (спектр 1) та помітним гіперхромним ефектом. У лужному середовищі при рН розчину 12 ТАН переходить в іншу рівноважну кислотно-основну форму, про що свідчить помітний гіпсохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 30$ нм) смуги поглинання та суттєве зниження її інтенсивності (спектр 3).

В свою чергу, хромофорні властивості молекули ЖСЗ, який також є типовим представником азобарвників, обумовлені азогрупою, яка поєднана із ауксохромною гідроксогрупою через π -системи ароматичних ядер. Сульфогрупи відповідають тільки за розчинність барвника ЖСЗ у воді, а світлопоглинаючу частинку можна записати у вигляді HR^{2-} . Нами досліджено

світлопоглинання розчинів ЖСЗ у широкому інтервалі кислотності середовища: рН 1÷12, а одержані електронні спектри світлопоглинання наведено на рис. 2.2.

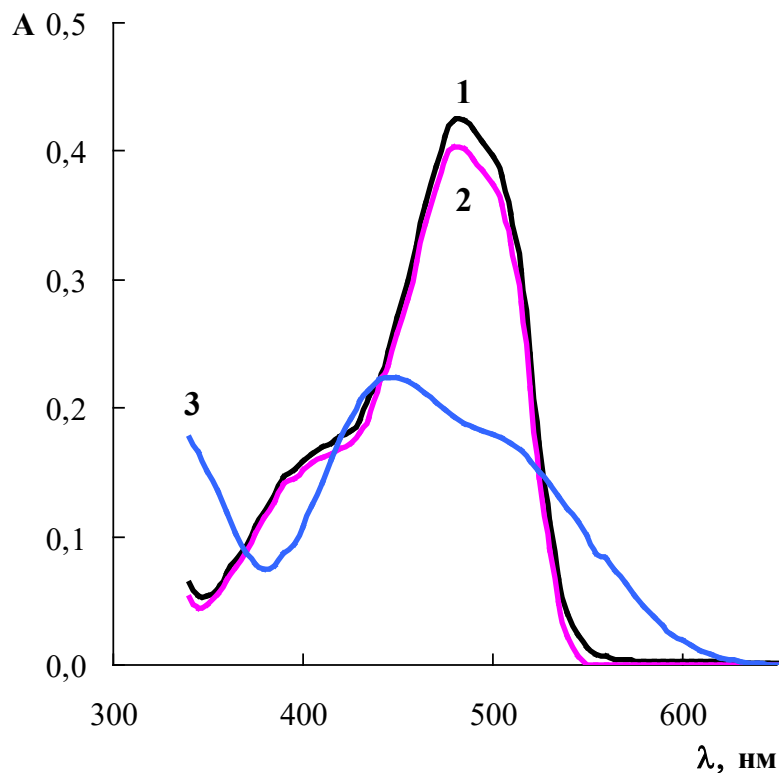


Рис. 2.2. Спектри світлопоглинання водного розчину ЖСЗ (1 – рН 1; 2 – рН 7; 3 – рН 12), $C_{\text{ЖСЗ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Як видно з рис. 2.2 (спектр 1) у кислому середовищі при рН 1 в електронному спектрі ЖСЗ наявна одна вузька інтенсивна смуга світлопоглинання з $\lambda_{\text{макс}} = 485$ нм та плечем при 400-415 нм. При підвищенні рН розчину до рН 7 (спектр 2) відбувається незначне зниження оптичної густини відносно смуги поглинання при рН 1 (спектр 1). У лужному середовищі при (при рН 12) барвника ЖСЗ переходить у іншу рівноважну кислотно-основну форму, про що свідчить помітний гіпсохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 35$ нм) смуги поглинання та зниження її інтенсивності (спектр 3).

2.3.2. Оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення Тартразину та Жовтого «Захід сонця»

Екстракція на відміну від ряду інших методів розділення та концентрування відрізняється достатньою швидкістю і простою технікою. Найбільше поширення отримала рідинно-рідинна екстракція та її варіації. В таких системах розшаровування обумовлено обмеженою взаємною розчинністю води та органічного розчинника. Проте таким системам властиві й недоліки, такі як необхідність застосування органічних розчинників – пожежонебезпечних і токсичних сполук. «Екологічна ситуація у світі підштовхує до використання в екстракції систем, в якій одна з рідких фаз не має органічних розчинників або хоча б утримує їх, але в мінімальних кількостях, що сприяє мінімізації забруднень довкілля та задовольняє принципам "зеленої хімії". Одним з шляхів може бути використання мікроекстракційної техніки – де використання органічних розчинників зведено до мінімуму. В свою чергу, іншим може бути використання в якості концентруючої фази міцел поверхнево-активних речовин (ПАР). В цьому випадку рідка фаза – міцела, яка утворюється за рахунок хімічної взаємодії між компонентами водного розчину» [15]. «Міцелярно-екстракційне концентрування ("cloud point extraction", CP-екстракція) – метод розділення та концентрування, який ґрунтується на виділенні міцел, що містять йони металів у вигляді відповідних гідрофобних комплексів, на основі різних поверхнево-активних речовин в самостійну фазу при нагріванні вище температури точки помутніння, а сам метод забезпечує:

- досягнення високих коефіцієнтів концентрування за малих об'ємів проб;
- можливість концентрування, як гідрофільних так і гідрофобних субстратів;
- безпосереднє визначення йонів металів в концентратах;
- малий об'єм новоутвореної фази концентрату (0,2÷0,5 мл);

- простотою та економічністю методу, в якому застосовують розбавлені розчини недорогих нетоксичних не летких й не горючих ПАР;
- добре поєднується із фізико-хімічними і фізичними методами визначення, зокрема спектрофотометрією та атомно-абсорбційною спектроскопією» [15].

Водні розчини НПАР при нагріванні вище деякої критичної температури (T_n) зазнають оборотний фазовий перехід, який супроводжується помутнінням розчину. Водорозчинність НПАР пов'язана із гідрофільно-ліпофільним балансом та обумовлена гідратацією оксиетиленового ланцюга ПАР. При нагріванні розчину відбувається розрив існуючих водневих зв'язків між оксигеновими атомами ланцюга ПАР та молекулами води. Дегідратація оксиетиленових ланцюгів НПАР поблизу точки помутніння веде до злиття малих міцел у більші. При температурі помутніння починається утворення нової псевдорідкої фази, а можливість їх розділення обумовлена відмінністю густини міцелярної та водної фази.

Фаза міцели НПАР здатна до солюбілізації мікрокомпонентів хімічної системи й вилучає їх з досліджуваного водного розчину. Варто відзначити, що внаслідок своєї амфифільності фаза НПАР придатна до вилучення гідрофільних та гідрофобних аналітів. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування обумовлена можливістю досягнення високих ступенів вилучення ($R = (80-99)\%$) для органічних речовин і високих коефіцієнтів абсолютного концентрування для іонів металів.

Застосування міцелярно-екстракційної концентрації в поєднанні з відстоюванням, центрифугуванням, методом сорбції на поверхні твердих сорбентів, є ефективним для вилучення слідових кількостей аналітів з водного розчину для подальшого їх спектрофотометричного, атомно-абсорбційного детектування або детектування іншим відповідним методом [26, 27]. Перевагою даного підходу є «застосування в якості екстрагента розбавлених водних розчинів НПАР, які є недорогими, нетоксичними, нелеткими й негорючими. Крім того, такий підхід можна використати для концентрування

аналітів як неорганічної, так і органічної природи з високими значеннями коефіцієнтів концентрування. На характер та основні кількісні характеристики міцелярної екстракції впливають деякі фактори: температура, рН, концентрація та природа ПАВ» [15].

Оскільки в залежності від кислотності середовища досліджуванні барвники можуть існувати в різних іонно-молекулярних формах, то одним з основних фізико-хімічних параметрів, який визначатиме ефективність їх міцелярної екстракції є рН. Таким чином, на рис. 2.3 та рис. 2.4 наведено результати вивчення впливу кислотності середовища на міцелярно-екстракційне вилучення досліджених азобарвників.

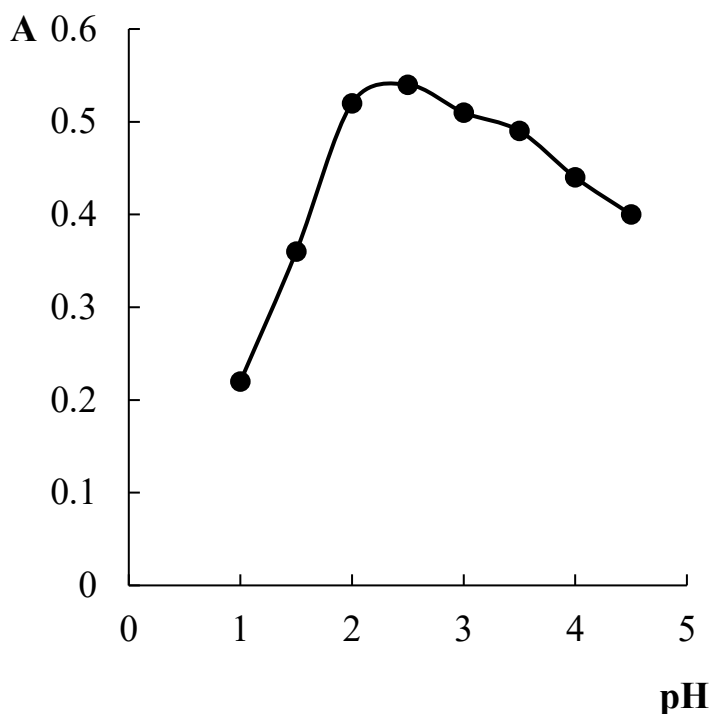


Рис. 2.3. Вплив кислотності середовища на міцелярно-екстракційне вилучення барвника Тартразину.

Як видно з рис. 2.3. максимальне міцелярно-екстракційне вилучення ТАН відбувається в діапазоні рН 2,5 - 3,5.

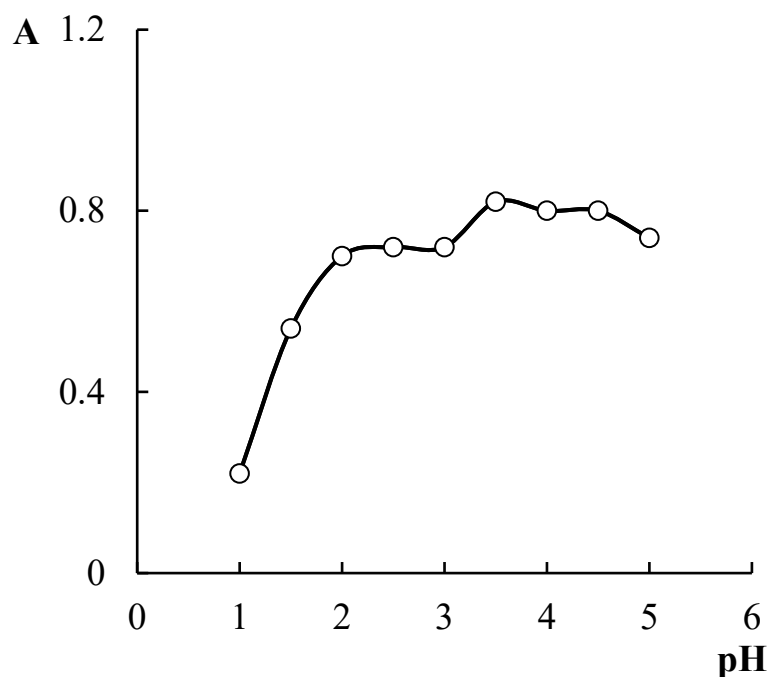


Рис.2.4. Вплив кислотності середовища на міцелярно-екстракційне вилучення барвника Жовтого «Сонячний захід»

Аналогічно нами було проаналізовано вплив рН на міцелярну екстракцію ЖСЗ. Як видно з рис. 2.4. максимальне вилучення барвника ЖСЗ спостерігається в діапазоні рН 3,5-4,5, що узгоджується з даними про їх кислотно-основні властивості [21-24].

Враховуючи, що в міцелярну фазу екстрагується не аніон азобарвника, а його іонний асоціат з кПАР, то нами було досліджено вплив природи кПАР на ефективність вилучення ТАН та ЖСЗ (рис. 2.5, рис. 2.6).

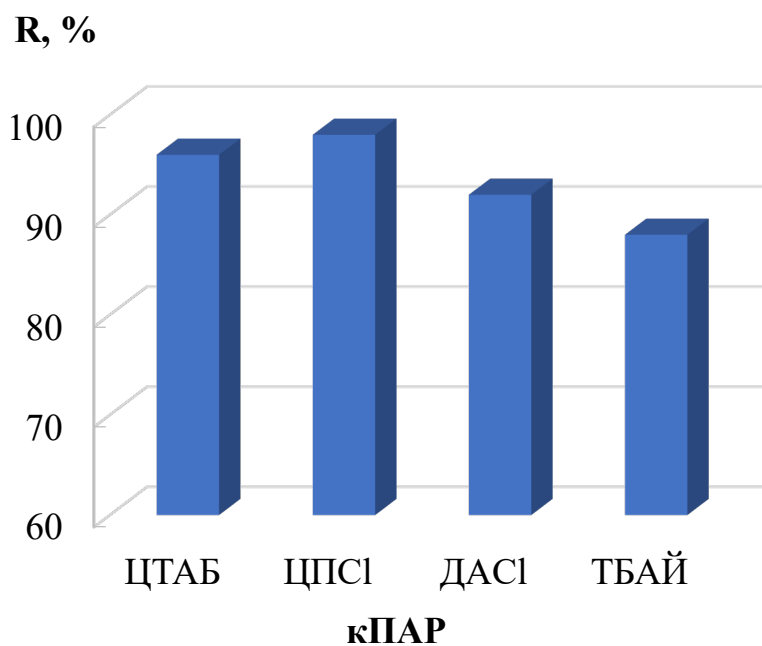


Рис. 2.5. Вплив природи кПАР на утворення та міцелярно-екстракційне вилучення асоціатів Тартразину.

Як видно з рис. 2.5. максимальне міцелярно-екстракційне вилучення ТАН відбувається при використанні у якості протийону хлориду цетилпіридинію (ЦПСІ).

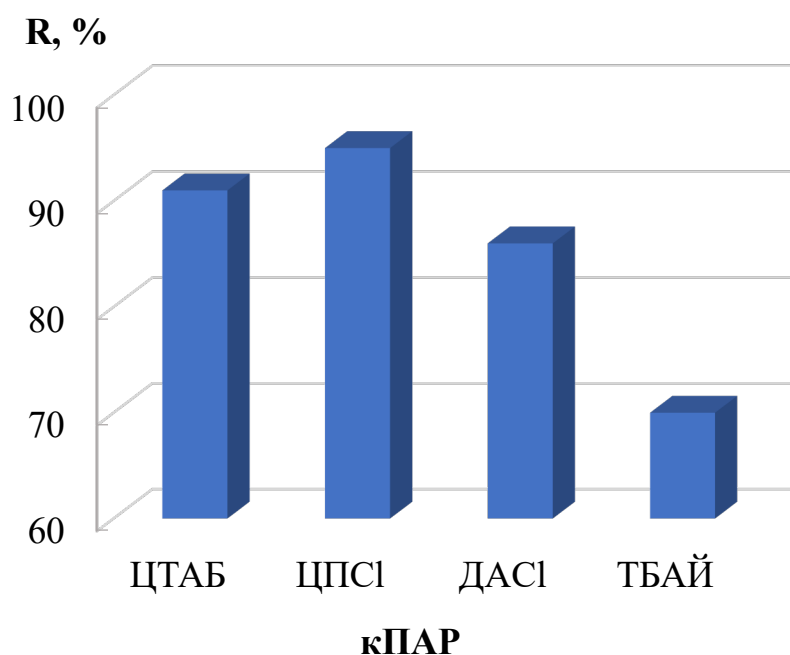


Рис. 2.6. Вплив природи кПАР на утворення та міцелярно-екстракційне вилучення асоціатів Жовтого «Сонячного заходу».

Як видно з рис.2.6. максимальне міцелярно-екстракційне вилучення азобарвника ЖСЗ, аналогічно до ТАН, спостерігається при використанні ЦПСІ. Можливість утворення іонних асоціатів ТАН та ЖСЗ з катіонними ПАР зазначена у роботі [25]

В подальшому було досліджено вплив концентрації катіонної ПАР ЦПСІ на повноту міцелярно-екстракційного вилучення азобарвників ТАН та ЖСЗ (рис. 2.7, 2.8).

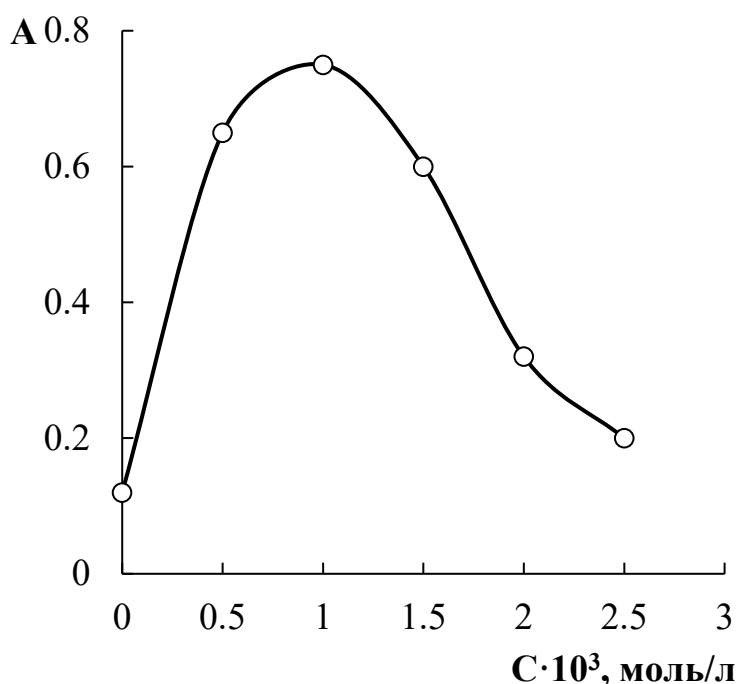


Рис. 2.7. Вплив концентрації ЦПСІ на утворення та міцелярно-екстракційне вилучення асоціатів Тартразину.

З рис. 2.7 видно, що максимальне міцелярно-екстракційне вилучення ТАН відбувається при вмісті ЦПСІ у хімічній системі $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що відповідає введенню 1 мл вихідного розчину кПАР з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

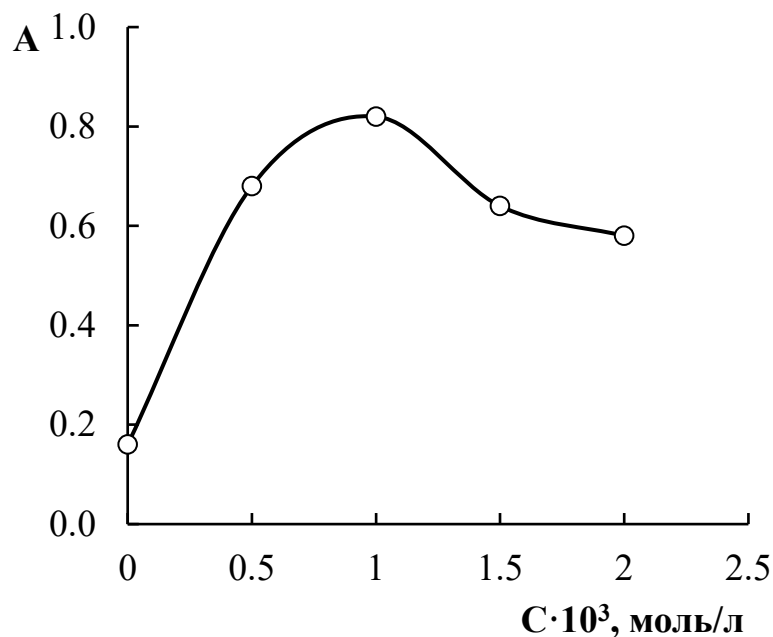


Рис. 2.8. Вплив концентрації ЦПСІ на утворення та міцелярно-екстракційне вилучення асоціатів Жовтого «Сонячний захід».

Як видно з рис. 2.8 максимальне міцелярно-екстракційне вилучення ЖСЗ, аналогічно до випадку з ТАН, спостерігається при вмісті ЦПСІ у хімічній системі $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що відповідає введенню 1 мл вихідного розчину кПАР з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Досліджено вплив низки модифікаторів міцелярної екстракції, а саме хлориду калію, саліцилату натрію, саліцилової кислоти тощо. Позитивний вплив модифікаторів як правило проявляється або у зниженні температури помутніння та у «підвищенні стабільності» міцелярної фази і перешкодженню гомогенізації системи при охолодженні розчину. Було виявлено, що найбільшими ефектом володіє саліцилова кислота, а додавання останньої сприяє стабілізації міцелярної фази. Результати вивчення впливу концентрації саліцилової кислоти на міцелярну екстракцію азобарвників ТАН та ЖСЗ наведено на рис. 2.9 та рис. 2.10.

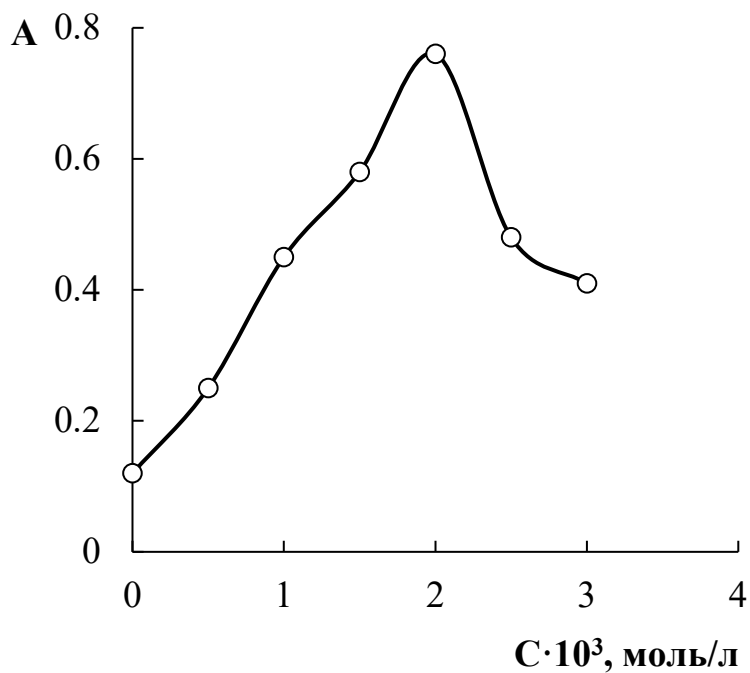


Рис. 2.9. Вплив концентрації саліцилової кислоти на міцелярну екстракцію Тартразину

Як видно з рис. 2.9 максимальне міцелярна екстракція ТАН спостерігається при концентрації саліцилової кислоти в системі $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

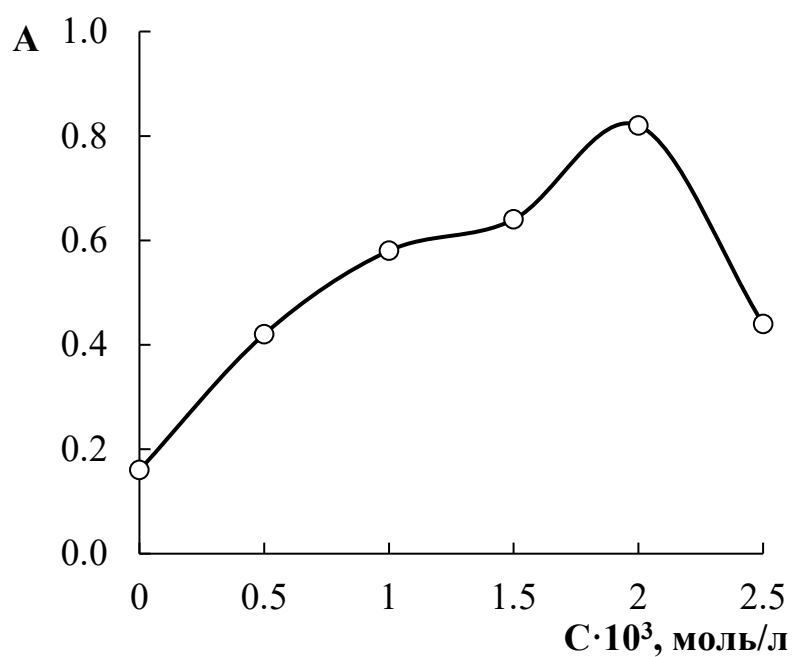


Рис. 2.10. Вплив концентрації саліцилової кислоти на міцелярну екстракцію Жовтого «Сонячний захід»

Як видно з рис. 2.10 максимальне міцелярно-екстракційне вилучення азобарвника ЖСЗ відбувається при концентрації в системі саліцилової кислоти, яка становить $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення ТАН та ЖСЗ узагальнено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

**Оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення
азобарвників ТАН та ЖСЗ**

Барвник	pH	$C_{\text{ГХ-100}}$, %	C_{Sal} , М	$C_{\text{ЦПСІ}}$, М
Тартразин	2,5	2,5	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Жовтий «Сонячний захід»	3,5	2,5	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

В цілому подібність умов міцелярно-екстракційного вилучення ТАН та ЖСЗ обумовлена подібністю їх будови та хімічних властивостей, а саме інтервалів рН існування реакційно-здатних іонно-молекулярних форм [39-41], котрі здатні до утворення іонних асоціатів з кПАР.

2.3.3. Застосування міцелярно-екстракційного концентрування для спектрофотометричного визначення Тартразину та Жовтого «Захід сонця»

В оптимальних умовах аналізу (табл. 2.3.) побудовано грабуювальні графіки для спектрофотометричного визначення ТАН (рис. 2.11) та ЖСЗ (рис. 2.12) після їх міцелярно-екстракційного концентрування.

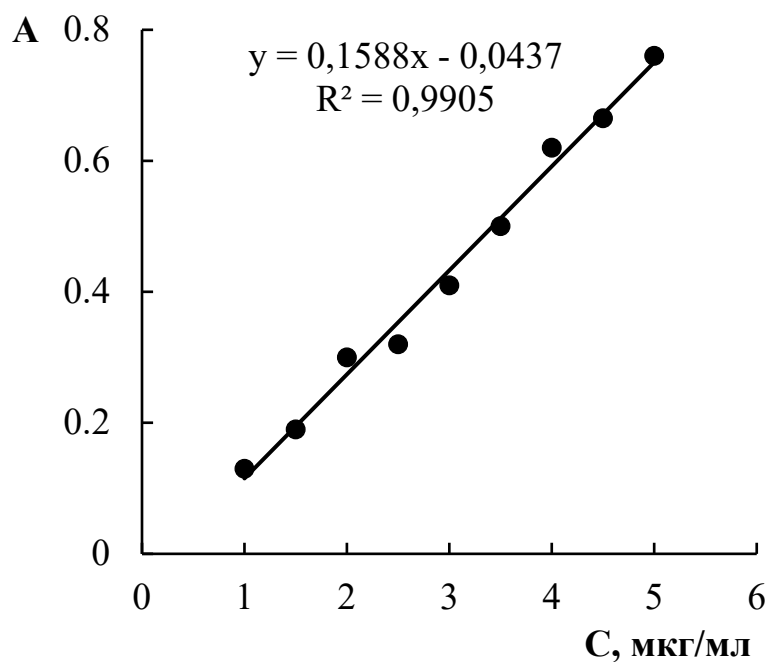


Рис. 2.11. Градуированный график для спектрофотометрического определения ТАН после його мицелярно-екстракційного концентрування, $l = 1$ см.

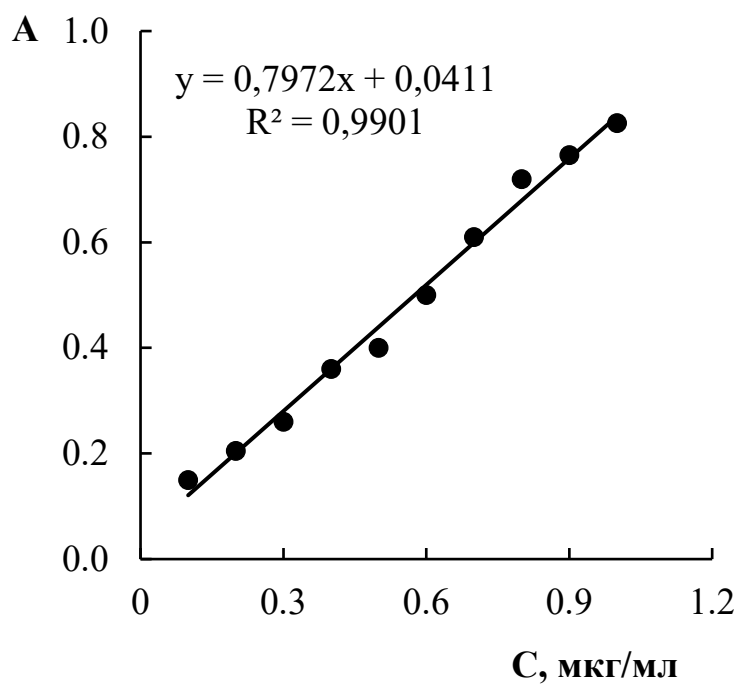


Рис. 2.12. Градуированный график для спектрофотометрического определения ЖСЗ после його мицелярно-екстракційного концентрування, $l = 1$ см.

Обчислені хіміко-аналітичні характеристики узагальнено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Хіміко-аналітичні характеристики пропонованих систем

Барвник	λ , нм	ϵ	Лінійність ГГ, мкг/мл	LOD, мкг/мл	LOQ, мкг/мл
Тартразин	465	19500	0,8-6	0,3	0,9
Жовтий «Сонячний захід»	482	27300	0,1-1,1	0,04	0,1

Пропонований підхід до концентрування та спектрофотометричного визначення ЖСЗ було апробовано при аналізі безалкогольного напою (табл. 2.5).

Таблиця 2.5

**Результати визначення Жовтого «Захід сонця» в безалкогольному напої
(n = 3, P = 0,95)**

Об'єкт аналізу	Жовтий «Захід сонця», мкг/мл		RSD,%
	Введено	Знайдено	
Солодкий безалкогольний напій	-	9,5±0,43	4,3
	10.0	19,8±0,94	4,5

Правильність методики було перевірено методом «введено-знайдено», а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 4,5 %. Пропонована методика є простою, чутливою та екологічно безпечною.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено процес міцелярної екстракції синтетичних харчових азобарвників тартразину і жовтого «Захід сонця» в міцелярну фазу нейногоненної поверхнево-активної речовини Тритону Х-100. Визначені оптимальні умови міцелярно-екстракційного концентрування аналітів, а саме: рН 2,5-3,5 (для тартразину) й 3,5-4,5 (для жовтого «Захід сонця»), 2 об.% Тритону Х-100. Для утворення електронейтральних іонних асоціатів рекомендовано використовувати катіонну поверхнево-активну речовину хлорид цетилпіридинію із концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для ініціювання утворення та стабілізації міцелярної фази необхідно вводити $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л саліцилової кислоти. Розшарування фаз відбувається при нагріванні системи до 90°C впродовж 30 хв.
2. Розраховані основні аналітичні характеристики процедури міцелярно-екстракційного концентрування іонних асоціатів тартразину та жовтого «Захід сонця» із хлоридом цетилпіридинію. Довжина хвилі максимального світлопоглинання барвників тартразину та жовтого «Захід сонця» відповідно становить 465 та 482 нм, а молярні коефіцієнти світлопоглинання досягають значень 19500 та 27300. Градувальні графіки для визначення синтетичних харчових азобарвників лінійні в інтервалах концентрацій 0,8-6,0 та 0,1-1,1 мкг/мл для тартразину і жовтого «Захід сонця» відповідно. Розраховано межі виявлення та визначення, які для тартразину й жовтого «Захід сонця» складають 0,3 та 0,9 мкг/мл і 0,04 та 0,1 мкг/мл відповідно.
3. Запропонована методика спектрофотометричного визначення тартразину й жовтого «Захід сонця» після їх міцелярно-екстракційного концентрування апробована при аналізі безалкогольних напоїв. Правильність розробленої методики була перевірена методом «введено-знайдено», а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 2,5 %. Розроблена методика є простою, чутливою та екологічно безпечною.

ЛІТЕРАТУРА

1. Vaněrková, D., Jandera, P., & Hrabica, J. (2006). Behaviour of sulphonated azodyes in ion-pairing reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1143(1–2), 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.075>
2. Kucharska, M., & Grabka, J. (2009). A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta*, 80(3), 1045–1051. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.032>
3. Altınöz, S., & Toptan, S. (2002). Determination of tartrazine and Ponceau-4R in various food samples by Vierordt's Method and Ratio Spectra First-Order Derivative UV Spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15(6), 667–683. <https://doi.org/10.1006/jfca.2002.1072>
4. Vidotti, E. C., Cancino, J. C., Oliveira, C. C., & Rollemberg, M. D. C. E. (2005). Simultaneous Determination of Food Dyes by First Derivative Spectrophotometry with Sorption onto Polyurethane Foam. *Analytical Sciences*, 21(2), 149–153. <https://doi.org/10.2116/analsci.21.149>
5. Ni, Y., & Gong, X. (1997). Simultaneous spectrophotometric determination of mixtures of food colorants. *Analytica Chimica Acta*, 354(1–3), 163–171. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00297-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00297-3)
6. Hofer, K., & Jenewein, D. (1997). Quick spectrophotometric identification of synthetic food colorants by linear regression analysis. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung. B, Referate Und Lebensmittelrecht*, 204(1), 32–38. <https://doi.org/10.1007/s002170050032>
7. López-De-Alba, P. L., Michelini-Rodríguez, L. I., Wróbel, K., & Amador-Hernández, J. (1997). Extraction of sunset yellow and tartrazine by ion-pair formation with adogen-464 and their simultaneous determination by bivariate calibration and derivative spectrophotometry. *The Analyst*, 122(12), 1575–1579. <https://doi.org/10.1039/a702268>

8. Dinç, E., Baydan, E., Kanbur, M., & Onur, F. (2002). Spectrophotometric multicomponent determination of sunset yellow, tartrazine and allura red in soft drink powder by double divisor-ratio spectra derivative, inverse least-squares and principal component regression methods. *Talanta*, *58*(3), 579–594. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(02\)00320-x](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(02)00320-x)
9. Marchese, L., Bordiga, S., Coluccia, S., Martra, G., & Zecchina, A. (1993). Structure of the surface sites of δ -Al₂O₃ as determined by high-resolution transmission electron microscopy, computer modelling and infrared spectroscopy of adsorbed CO. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, *89*(18), 3483–3489. <https://doi.org/10.1039/ft9938903483>
10. López, C., Valade, A., Combourieu, B., Mielgo, I., Bouchon, B., & Lema, J. M. (2004). Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry. *Analytical Biochemistry*, *335*(1), 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.08.037>
11. Ryvolová, M., Táborský, P., Vrábel, P., Krásenský, P., & Preisler, J. (2006). Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, *1141*(2), 206–211. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.018>
12. Silva, M., Garcia, M., Lima, J., & Barrado, E. (2006). Voltammetric determination of food colorants using a polyallylamine modified tubular electrode in a multicommutated flow system. *Talanta*, *72*(1), 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.10.032>
13. Nevado, J. (1997). Square wave adsorptive voltammetric determination of sunset yellow. *Talanta*, *44*(3), 467–474. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(96\)02105-4](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(96)02105-4)
14. Guo, Y., Pan, J., Li, X., & Lu, F. (2005). Electroanalytical method of Acid red 1 and its supramolecular system with cyclodextrins. *Dyes and Pigments*, *70*(1),

- 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.005>
15. Berna, A. (2010). Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis. *Sensors*, *10*(4), 3882–3910. <https://doi.org/10.3390/s100403882>
16. Sauerbrey, G. (1964). Messung von Plattenschwingungen sehr kleiner Amplitude durch Lichtstrommodulation. *The European Physical Journal A*, *178*(5), 457–471. <https://doi.org/10.1007/bf01379475>
17. Martin, S. J., Granstaff, V. E., & Frye, G. C. (1991). Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading. *Analytical Chemistry*, *63*(20), 2272–2281. <https://doi.org/10.1021/ac00020a015>
18. Kanazawa, K. K., & Gordon, J. G. (1985). Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid. *Analytical Chemistry*, *57*(8), 1770–1771. <https://doi.org/10.1021/ac00285a062>
19. McCallum, J. J. (1989). Piezoelectric devices for mass and chemical measurements: an update. A review. *The Analyst*, *114*(10), 1173. <https://doi.org/10.1039/an9891401173>
20. Minunni, M., Skládal, P., & Mascini, M. (1994). A piezoelectric quartz crystal biosensor as a direct affinity sensor. *Analytical Letters*, *27*(8), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/00032719408006383>
21. Bevziuk, K., Chebotarev, A., Snigur, D., Bazel, Y., Fizer, M., & Sidey, V. (2017). Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. *Journal of Molecular Structure*, *1144*, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>
22. Bevziuk, K., Chebotarev, A., Fizer, M., Klochkova, A., Pliuta, K., & Snigur, D. (2018). Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies. *Journal of Chemical Sciences*, *130*(2). <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1411-2>
23. Snigur, D., Fizer, M., Chebotarev, A., Lukianova, O., & Bevziuk, K. (2020). Protonation of quinoline yellow WS in aqueous solutions: Spectroscopic and

- DFT theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114881. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114881>
24. Snigur, D., Fizer, M., Chebotarev, A., Lukianova, O., & Zhukovetska, O. (2021). Spectroscopic and computational studies of erythrosine food dye protonation in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 198, 110028. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.110028>
25. Bevziuk, K., Chebotarev, A., Koicheva, A., & Snigur, D. (2018). Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*, 149(12), 2153–2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>
26. Lukianova, O., Chebotarev, A., & Snigur, D. (2019). Simultaneous determination of tartrazine, patented Blue V and brilliant Blue FCF by spectrophotometry with chemometric algorithms. *Methods and objects of chemical analysis*, 14(3), 153–162. <https://doi.org/10.17721/moca.2019.153-162>
27. Chebotarev, A., Koicheva, A., Bevziuk, K., Pliuta, K., & Snigur, D. (2019). Simultaneous determination of Sunset Yellow and Tartrazine in soft drinks on carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride. *Journal of Food Measurement & Characterization*, 13(3), 1964–1972. <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00115-6>
28. Chebotarev, A. N., Pliuta, K. V., & Snigur, D. V. (2020). Determination of Carmoisine onto Carbon-Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with Cetylpyridinium Chloride. *ChemistrySelect*, 5(12), 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/slct.202000518>
29. Pliuta, K., Chebotarev, A., Pliuta, A., & Snigur, D. (2020). Voltammetric Determination of Allura Red AC onto Carbon-paste Electrode Modified by Silica with Embedded Cetylpyridinium Chloride. *Electroanalysis*, 33(4), 987–992. <https://doi.org/10.1002/elan.202060367>
30. Pliuta, K., & Snigur, D. (2022). Determination of Allura Red AC with a β -

- Cyclodextrin-Modified Carbon Paste Electrode. *ChemistrySelect*, 7(37).
<https://doi.org/10.1002/slct.202203070>
31. Pliuta, K., & Snigur, D. (2022). Carbon-paste electrode modified by β -cyclodextrin as sensor for voltammetric determination of Tartrazine and Carmoisine from one drop. *Analytical Sciences*, 38(11), 1377–1384.
<https://doi.org/10.1007/s44211-022-00170-y>
32. Pliuta, K., & Snigur, D. (2023). Carbon-Paste electrode modified by B-Cyclodextrin as sensor for determination of sunset yellow FCF and Ponceau 4R in soft drinks. *Acta Chimica Slovenica*, 70(1), 163–171.
<https://doi.org/10.17344/acsi.2022.7693>
33. Andruch, V., Kalyniukova, A., Płotka-Wasyłka, J., Jatkowska, N., Snigur, D., Zaruba, S., Płatkiewicz, J., Zgoła-Grześkowiak, A., & Werner, J. (2023). Application of deep eutectic solvents in analytical sample pretreatment (update 2017–2022). Part A: Liquid phase microextraction. *Microchemical Journal*, 189, 108509. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108509>
34. Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O., Guzenko, O., & Mortada, W. (2023). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
35. Semysim, F. A., Hussain, B. K., Hussien, M. A., Azooz, E. A., & Snigur, D. (2024). Assessing the greenness and environmental friendliness of analytical methods: modern approaches and recent computational programs. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1–14.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2024.2304552>
36. Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O., Guzenko, O., & Mortada, W. (2023). Low-density solvent-based liquid-liquid microextraction for separation of trace concentrations of different analytes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 167, 117260. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117260>



Сертифікат

свідчить про те, що

Бродарська Анна Віталіївна

брав(ла) участь у роботі
IV Всеукраїнської інтернет-конференції молодих вчених
«Перспективи хімії в сучасному світі»

20 листопада 2024 року
м. Житомир

Проректор

Володимир ЧУМАК



Сертифікат від 20.11.2024

Підписав: Володимир Чумак
Серійний номер: ЗFAA9288358ЕС
00304000008В52500ЕDDFBA00



Університет зі столітньою історією та
тисячолітніми традиціями

ДОДАТОК Б



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
МИХАЙЛА КОЦЮБИНСЬКОГО
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЛЕСИ УКРАЇНКИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Г. КОРОЛЕНКА
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

IV ВСЕУКРАЇНСЬКА ІНТЕРНЕТ-КОНФЕРЕНЦІЯ
МОЛОДИХ ВЧЕНИХ

«Перспективи хімії в
сучасному світі»
ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ



20 листопада 2024 року, м. Житомир

Житомир 2024

**МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ТА
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТАРТРАЗИНУ**

Снігур Кирило Васильович,

аспірант, snigur27@icloud.com

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Україна

Гузенко Олена Михайлівна,

кандидат хімічних наук, доцент, guzenko@onu.edu.ua

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Україна

Бродарська Анна Віталіївна,

здобувач вищої освіти, anna.brodarskaya@gmail.com

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Україна

Снігур Денис Васильович,

кандидат хімічних наук, доцент, snigur@onu.edu.ua

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Україна

На сьогоднішній день синтетичні барвники використовуються значно частіше, ніж природні, а сфера їх застосування надзвичайно широка. Синтетичні харчові барвники широко використовуються у харчовій промисловості, для створення привабливого кольору харчових продуктів. Водорозчинні синтетичні харчові барвники використовуються для фарбування напоїв, кондитерських, хлібобулочних, молочних товарів й іншої продукції. Проте, синтетичні харчові барвники можуть призводити до серйозних порушень і захворювань, а саме до нудоти, головного болю, виразки, раку легенів, анемії, а також негативно впливають на зір, шкіру та слизові оболонки.

Отже, актуальною є задача контролю за вмістом синтетичних харчових барвників в різних об'єктах. Для визначення синтетичних харчових барвників застосовують арсенал фізико-хімічних методів: спектрофотометрію, хроматографію, капілярний електрофорез та інші методи, в тому числі й електроаналітичні. Однак у переважній більшості вони передбачають роботу з токсичними органічними розчинниками і не завжди є досить ефективними, внаслідок чого знайшли застосування тільки для обмеженого кола харчових продуктів. На наш погляд зручним методом виділення визначуваного компоненту може бути міцелярна екстракція, оскільки дозволяє поєднати високу ефективність процесу вилучення з спектрофотометричним детектуванням.

Мета даної роботи полягає в оптимізації умов міцелярно-екстракційного вилучення у фазу Тритону Х-100 іонних асоціатів тартразину з кПАР.

За результатами досліджень, встановлені оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення Тартразину, а саме: рН 2,5-3,5; 2,5 об.% Тритону Х-100. Для формування електронейтральних іонних асоціатів в якості катіону-протиоіону доцільно використовувати хлорид цетилпіридинію з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при чому для стабілізації міцелярної фази необхідно вводити $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л саліцилової кислоти, а розшарування фаз відбувається після нагріванні системи до 90°C впродовж 30 хв.

Розраховані основні хіміко-аналітичні характеристики іонних асоціатів Тартразину з кПАР в міцелярній фазі: довжина хвилі максимального світлопоглинання складає 482 нм, а уявний молярний коефіцієнт світлопоглинання сягає 27300. Градувальний графік є лінійним в інтервалі концентрацій барвника 0,2-6,0 мкг/мл. Розраховані межі виявлення та визначення, котрі складають 0,06 та 0,2 мкг/мл відповідно.