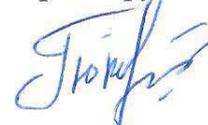


**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В. Ломоносова**  
**Химический факультет**

*на правах рукописи*



**Рамазанова Гюлселем Рамисовна**

**Сорбционно-спектроскопическое определение  
синтетических анионных пищевых красителей**

Специальность 02.00.02. – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., в.н.с. Тихомирова Т.И.

Москва — 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
Глава 1. Методы выделения и определения красителей.....	11
1.1. Общие сведения о пищевых красителях.....	11
1.2. Методы выделения красителей из пищевых продуктов.....	14
1.2.1. Сорбция красителей.....	15
1.2.2. Экстракционные методы.....	44
1.3. Методы определения красителей.....	50
1.3.1. Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии.....	50
1.3.2. Хроматографические методы.....	54
1.3.3. Другие методы.....	57
ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	60
Глава 2. Оборудование, материалы, техника эксперимента.....	60
2.1. Реагенты и аппаратура.....	60
2.2. Методика эксперимента.....	61
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	68
Глава 3. Особенности сорбции красителей на различных сорбентах.....	68
3.1. Спектральные характеристики красителей в водных растворах.....	68
3.2. Влияние кислотности водной фазы.....	72
3.3. Время установления сорбционного равновесия.....	80
3.4. Влияние ионной силы.....	81
3.5. Изотермы сорбции.....	86
3.6. Сорбция в динамических условиях.....	95
Глава 4. Определение красителей методом спектроскопии диффузного отражения с предварительным сорбционным концентрированием .....	97
4.1. Особенности спектральных характеристик красителей на поверхности сорбентов.....	97
4.2. Зависимость функции Кубелки-Мунка от концентрации красителей в водном растворе.....	104
4.3. Анализ смесей.....	107
4.3.1. Определение красителей в смесях методом проекции на	

латентные структуры.....	112
4.4. Определение красителей в безалкогольных напитках, капсулах лекарственного препарата и ополаскивателе для полости рта.....	117
4.4.1. Определение Зеленого прочного FCF.....	118
4.4.2. Определение красителей в безалкогольных напитках .....	121
4.4.3. Определение красителя в капсулах лекарственного препарата.....	123
Глава 5. Разделение и определение синтетических красителей с использованием гидрофобизированного силикагеля.....	125
5.1. Оптимизация условий разделения красителей на мини-колонке.....	125
5.2. Разделение синтетических пищевых красителей в присутствии ион-парного реагента.....	131
5.3. Методика определения красителей в напитке «Festival» .....	134
ВЫВОДЫ.....	137
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	139
ЛИТЕРАТУРА.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	167

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** В последнее время все более пристальное внимание уделяется определению синтетических органических красителей, которые широко используют для обеспечения цвета пищевых продуктов или лекарственных форм. Необходимость контроля за содержанием синтетических красителей связана с их негативным влиянием на организм человека, практически все они небезвредны и обладают разной степенью токсичности (аллергены, канцерогены, мутагены). Поэтому их содержание в пищевых продуктах строго нормировано и требует постоянного контроля.

Кроме того, красители поступают в окружающую среду при сбросе сточных вод предприятий пищевой промышленности. Высокая устойчивость синтетических пищевых красителей к фото- и биодegradации в природной среде приводит к их накоплению в природных водах. Негативное влияние синтетических пищевых красителей на живые организмы, и в первую очередь человека, ставит задачу разработки простых экспрессных методик их определения.

Среди разрешенных синтетических анионных пищевых красителей (далее красители) наиболее распространены азокрасители – Желтый «солнечный закат» (E-110), Тартразин (E-102), Понсо 4R (E-124), краситель трифенилметанового ряда – Зеленый прочный FCF (E-143), а также хинофталонового ряда – Хинолиновый желтый (E-104).

Ключевой стадией, предшествующей определению красителей, является пробоподготовка. При выбранном способе пробоподготовки аналит должен быть сконцентрирован без дegradации, а матричные компоненты удалены. В зависимости от вида объекта применяют разные способы концентрирования красителей. Так, используют сорбцию, экстракцию различными растворителями, а в некоторых случаях и сочетание этих способов. Сорбционное извлечение является одним из основных методов выделения красителей из сложных матриц. Однако большинство работ носят прикладной характер, что затрудняет обоснованный выбор сорбентов, поскольку характеристики извлечения, как правило, не приводятся. После сорбционного извлечения красители обычно десорбируют и определяют в растворе-концентрате различными физико-химическими методами. Часто десорбция затруднена и проводится в жестких условиях при нагревании в

агрессивных средах, что может приводить к разрушению красителей. В связи с этим актуальна разработка новых гибридных и комбинированных методов определения синтетических пищевых красителей, например, включающих сорбционное концентрирование и определение аналитов непосредственно в фазе сорбента.

**Цель работы** заключалась в установлении особенностей сорбции синтетических анионных пищевых красителей на сорбентах различной природы и разработке способов сорбционно-спектроскопического определения этих соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Исследовать особенности сорбции Тартразина (ТАР), Желтого «солнечный закат» FCF (ЖЗ), Понсо 4R (П-4R), Хинолинового желтого (ХЖ) и Зеленого прочного FCF (ЗП) на сорбентах различной природы: оксиде алюминия, пенополиуретане (ППУ), кремнеземах, химически модифицированных амино-группами (ХМК-NH<sub>2</sub>) и группами четвертичного аммониевого основания (ХМК-ЧАО), а также неполярных сорбентах – кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами (ХМК-C16), и сверхсшитом полистироле (ССПС).
- Изучить спектральные характеристики красителей в фазе сорбентов и установить возможность определения этих аналитов в твердой фазе методом спектроскопии диффузного отражения.
- Выбрать условия сорбционного концентрирования красителей из водных растворов в статическом и динамическом режимах, а также условия их разделения и последующего определения с использованием наиболее эффективных сорбентов.
- Разработать методики сорбционно-спектроскопического определения красителей в безалкогольных напитках, ополаскивателе полости рта, капсулах лекарственного препарата.

**Научная новизна.** На основании систематического изучения сорбции синтетических анионных пищевых красителей различных классов: красителей азоряда (ЖЗ, ТАР, П-4R), хинофталонового (ХЖ) и трифенилметанового ряда (ЗП)

на оксиде алюминия, ППУ, кремнеземных сорбентах ХМК-NH<sub>2</sub> и ХМК-ЧАО, а также на неполярных сорбентах – ХМК-С16 и ССПС предложены и обоснованы возможные механизмы сорбции красителей из водных растворов. Установлено обращение рядов селективности извлечения красителей на полярном (оксиде алюминия) и неполярных сорбентах (ХМК-С16 и ССПС).

Методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) установлено изменение спектральных характеристик трифенилметанового красителя (ЗП) на поверхности изученных сорбентов, а также азокрасителей на ППУ и оксиде алюминия по сравнению с водными растворами.

Реализовано сочетание сорбционного извлечения красителей из водных растворов и последующего их определения на поверхности сорбентов методом СДО. Показано, что при обработке спектров диффузного отражения хемометрическими методами (множественной линейной регрессии и методом проекции на латентные структуры) возможно определение красителей в смесях при их соотношениях от 1:1 до 1:2.

Обоснована целесообразность использования ХМК-С16 для сорбционного извлечения красителей и последующего их определения непосредственно в фазе сорбента методом СДО.

**Практическая значимость работы.** Предложены способы сорбционного концентрирования синтетических пищевых красителей из водных растворов. Разработаны методики определения красителей, включающие сорбционное концентрирование аналитов на сорбенте ХМК-С16 и их определение в фазе сорбента методом СДО. Методики апробированы при анализе напитков и лекарственного препарата.

Разработан способ динамического сорбционного концентрирования красителей из больших объемов разбавленных растворов ( $\sim 10^{-8}$  М) с использованием оксида алюминия (для извлечения азокрасителя) и ХМК-С16 (для извлечения ЗП). Коэффициент концентрирования составил  $5 \cdot 10^3$  и  $1,0 \cdot 10^4$  для азокрасителя и ЗП, соответственно.

Разработана методика определения Тартразина и Желтого «солнечный закат» в напитке, основанная на сорбционном извлечении красителей на мини-

колонке, заполненной ХМК-С16, их хроматографическом разделении на той же колонке и последующем спектрофотометрическом детектировании.

**Личный вклад автора** состоял в поиске, изучении и систематизации литературных данных, посвященных методам выделения, концентрирования и определения пищевых красителей, в выполнении экспериментов, в обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке материалов к публикации, представлении полученных результатов на конференциях.

**На защиту выносятся:**

- Результаты систематического изучения сорбции синтетических пищевых красителей на сорбентах различной природы; корреляции коэффициентов распределения со строением и свойствами сорбентов и красителей.
- Данные о спектральных характеристиках красителей на поверхности сорбентов, полученные методом спектроскопии диффузного отражения.
- Обоснование возможности использования ХМК-С16 для сорбционного концентрирования и последующего определения красителей методом спектроскопии диффузного отражения.
- Методики сорбционно-спектроскопического определения красителей в напитках и лекарственном препарате.

**Апробация работы.** Основные результаты доложены на втором Съезде аналитиков России (Москва, 2013), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2014, 2015» (Москва, 2014, 2015), IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014» (Светлогорск, 2014), 1<sup>st</sup> International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (Caparica, Portugal, 2014), IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2015), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах из списка ВАК РФ и 8 тезисов докладов.

Диссертация выполнена при поддержке грантов РФФИ (14-03-31109 мол\_а «Новый способ регистрации аналитического сигнала в оптических методах химического анализа: использование мини-спектрофотометров — калибраторов мониторов и компьютерной обработки данных в качестве альтернативы спектрофотометру диффузного отражения»; 15-03-03548-а «Новые проточные методы химического анализа, включающие сорбционное концентрирование») и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 7283.2016.3 «Создание высокочувствительных методов определения содержания органических и неорганических веществ в объектах окружающей среды, медицины и материаловедения, в том числе с использованием наноматериалов».

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 186 страницах машинописного текста и включает 49 рисунков, 39 таблиц и список цитируемой литературы из 207 наименований.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. сорбция пищевых красителей на пенополиуретане и оксиде алюминия //Вестн. Моск. Ун-та. Серия. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 4. С. 196-202. (Moscow Univ. Chem. Bull. 2013. V. 67. №. 4. P. 175–180).
2. Тихомирова Т.И., Рамазанова Г.Р., Апяри В.В. Сорбция анионного красителя Понсо 4R из водного раствора на оксиде алюминия и пенополиуретане // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 2192-2196. (Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. №. 12. P. 2192–2196).
3. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Сорбция пищевого красителя Желтый “Солнечный закат” FCF из водных растворов и его определение с использованием спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 6. С. 602-607. (J. Anal. Chem. 2015. V. 70. №. 6. P. 685–690).

4. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Сорбционное извлечение пищевых красителей из водных растворов. / Тезисы докладов на Втором съезде аналитиков России, Москва, 23 – 27 сентября 2013 г, С. 207.
5. Рамазанова Г.Р. Концентрирование пищевых красителей на различных сорбентах / Тезисы докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2014", Секция «Химия», Москва, 7-11 апреля 2014 г., Электронный ресурс – М.: МАКС Пресс, 2014. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM), ISBN: 978-5-317-04715-3.
6. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Сорбционно-спектроскопическое определение сульфазокрасителей в сточных водах / Тезисы докладов на IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014», Светлогорск, 22 – 28 июня 2014, С. 191.
7. Ramazanova G.R., Tikhomirova T.I., Apuyari V.V. Application of mini-spectrophotometer — a monitor calibrator Eye-One Pro for investigation of the optical characteristics of dyes in solid matrices / Theses of 1<sup>st</sup> International Caparica conference on chromogenic and emissive materials “IC<sup>3</sup>EM 2014”, Caparica - Almada, Portugal, 8 – 10 September, 2014, P. 202.
8. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Концентрирование синтетических красителей на различных сорбентах и определение их в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения / Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», Краснодар, 28 сентября - 4 октября 2014, С. 248.
9. Рукосуева Е.А., Рамазанова Г.Р. Сорбционно-спектрофотометрическое определение анионных пищевых красителей / Тезисы докладов XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2015", Секция «Химия», Москва, 13-17 апреля 2015. Электронный ресурс – М.: МАКС Пресс, 2015. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM), ISBN 978-5-317-04946-1.
10. Рамазанова Г.Р., Рукосуева Е.А., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных красителей на

- кремнеземе, модифицированном гексадецильными группами / Материалы II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 27 сентября - 3 октября, 2015. С. 205.
11. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т.И., Апяри В.В. Сорбция анионных пищевых красителей на сверхсшитом полистироле / Тезисы докладов на X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2016», 26 июня – 02 июля Углич, 2016, С. 139.

# ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## Глава 1. Методы выделения и определения красителей

### 1.1. Общие сведения о пищевых красителях

Пищевые красители - это соединения натурального, синтетического и неорганического (минерального) происхождения, которые используются для придания, усиления или восстановления окраски пищевых продуктов. Традиция использования пищевых красителей в качестве добавок в производстве продуктов питания насчитывает не один век. Первоначально для окрашивания и придания привлекательного вида использовали только натуральные красители. Однако, с ростом технологии производства продуктов питания возникла необходимость в большом количестве красящих компонентов. Развитие органической химии в области синтеза красителей позволило применить синтетические пищевые красители в производстве продуктов питания.

Синтетические пищевые красители – это органические соединения, не встречающиеся в природе. С химической точки зрения их можно классифицировать на азокрасители, триарилметановые, хинолиновые и индигоидные [1]. Обычно используются растворимые красители в форме натриевых солей. Если необходим нерастворимый краситель, то используют алюминиевые производные данных красителей [2].

Рекомендации по разрешению или запрещению на применение красителей и других добавок выдается специализированными организациями: в России – Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека Минздравсоцразвития РФ с периодическим изданием списков разрешенных и запрещенных добавок, а также «Гигиенических требований по применению пищевых добавок» [3, 4]; международные организации при ООН – Объединенный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам (JECFA); в Евросоюзе – Научный комитет по продуктам питания Евросоюза (SCF). Данные организации также определяют для каждой разрешенной пищевой добавки величину допустимого суточного потребления на вес тела человека (ДСП), максимальный уровень в продуктах (МУП) на вес продукта.

Поскольку красители в разных странах принято называть по-разному, для их гармонизации использования в Евросоюзе была разработана рациональная система цифровой классификации пищевых добавок, в том числе и пищевых красителей. Она включена в кодекс ФАО/ВОЗ для пищевых продуктов (Codex Alimentarius). В соответствии с ней каждой пищевой добавке присвоен цифровой трех- или четырехзначный номер под индексом E. Красителям присвоены индексы от E100 до E199 [3].

Список разрешенных красителей постоянно уменьшается. На сегодняшний день в России разрешены к применению более 35 различных красителей [3, 5]. По распространённости синтетические красители занимают второе место после натуральных красителей. Широкое их использование связано с их характеристиками: высокой стойкостью, интенсивной окраской, устойчивостью к условиям технологической переработки и дешевизной. В табл. 1.1. представлены основные синтетические красители, применяемые в настоящее время в различных странах и их ДСП.

Синтетические пищевые красители используют при производстве различных продуктов, таких как: напитки, соки, кисломолочные продукты, мороженое, джемы, мясные и рыбные продукты, кондитерские изделия, парфюмерные и косметические товары, лекарственные средства и др. Частота использования различных красителей в продуктах питания отражена в работе профессора В.В. Бессонова [7]. На основании анализа данных можно заключить, что наиболее часто после натуральных красителей применяют Понсо 4R, Тартразин, Желтый «солнечный закат», Синий блестящий FCF и Зеленый прочный FCF.

Основным недостатком синтетических красителей является токсичность (в большей или меньшей степени) не только самих пигментов, но и их составных компонентов – химических реагентов, присутствующих в красителе в виде примесей. Обычно продажные красители имеют чистоту 80-85% [2].

При употреблении синтетических пищевых красителей выше допустимой концентрации возможны различные негативные влияния на организм человека.

**Таблица 1.1.** Перечень некоторых синтетических красителей, применяемых в различных странах и их ДСП [4, 6].

Краситель	Е-код	Страна	ДСП, мг/кг веса тела в день	Примечание
Тартразин (ТАР)	E102	РФ, США, ЕС	7,5	в РФ запрещен в производстве лекарственных средств
Желтый хинолиновый (ХЖ)	E104	РФ, США, ЕС	10	Разрешен для приготовления лекарственных средств
Желтый «солнечный закат» FCF (ЖЗ)	E110	РФ, США, ЕС	2,5	Не разрешен для окрашивания лекарственных средств. Запрещен в Норвегии
Азорубин (кармуазин) (АЗР)	E122	РФ, ЕС	4	Разрешен для приготовления таблеток и капсул
Амарант (АМ)	E123	ЕС	0,05	В РФ считается канцерогеном и запрещен
Понсо 4R (П-4R)	E124	РФ, ЕС	4	Не разрешен для окрашивания лекарственных средств
Эритрозин	E127	ЕС, США	0,1	Запрещен при регистрации и производстве лекарственных средств
Красный очаровательный АС (КР ОЧ)	E129	РФ, США, ЕС	7	В РФ не имеет разрешения на окрашивание лекарственных средств
Индигокармин (ИНД)	E132	РФ, США, ЕС	5	В РФ разрешен для приготовления таблеток
Синий блестящий FCF (СБ)	E133	РФ, США, ЕС	12,5	В РФ не разрешен к применению в составе лекарственных средств
Зеленый S (З-S)	E142	РФ, ЕС	5,0	В РФ не разрешен для окрашивания лекарственных средств
Зеленый прочный FCF (ЗП)	E143	РФ, США, ЕС	25	В РФ не разрешен к применению в составе лекарственных средств

Они могут проявляться в виде аллергических реакций (крапивница), гиперреактивности детей [8, 9] и т.д. В ЕС гиперреактивность детей связывают с

наличием в продуктах питания 6 красителей: Тартразина, Желтого хинолинового, Желтого «солнечного заката», Красного очаровательного АС и Азорубина [10]. И поэтому в ЕС продукты, содержащие данные красители должны быть маркированы с предупреждениями, что они могут оказывать неблагоприятное воздействие на внимание у детей. В тоже время, в США не нашли прямых доказательств связи между пищевыми красителями и гиперреактивностью детей [11].

Однако в настоящее время существуют проблемы использования красителей, связанных с отсутствием единой нормативной этики использования красителей в мире. Это вызывает проблемы для импортеров продуктов питания и экспортеров, поскольку данный пищевой краситель может быть законным в одной стране и незаконным в другой. Также возможна замена пищевых красителей на непищевые. Основные существующие и возникающие проблемы безопасности пищевых продуктов изложены в работе [12]. На основании которой можно сделать вывод о необходимости контроля содержания красителей в продуктах питания. В связи с чем необходимы экспрессные методы определения содержания красителей. Однако это не всегда возможно из-за трудности извлечения из сложных матриц.

## **1.2. Методы выделения красителей из пищевых продуктов**

Одним из важных показателей правильности полученных результатов является полнота извлечения красителей из сложных матриц. Поэтому пробоподготовка является ключевой стадией, предшествующей определению красителей. Кроме того, от сложности пробоподготовки зависит и стоимость анализа. В идеале, при выбранном способе пробоподготовки, аналит должен быть сконцентрирован без деградации, а матричные компоненты удалены. Процедура должна быть количественной и воспроизводимой. Пищевые красители содержатся в различных продуктах питания и в зависимости от объекта различают несколько способов их выделения. Основными из них являются сорбция, экстракция различными растворителями, а в некоторых случаях и сочетание этих способов.

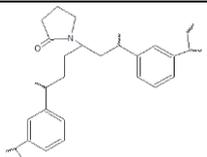
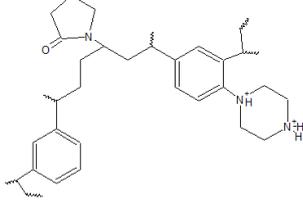
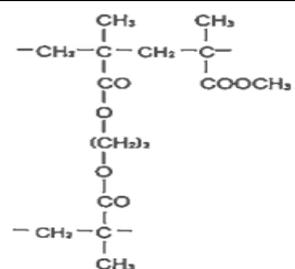
### 1.2.1. Сорбция красителей

Сорбционное концентрирование или, как его часто называют в англоязычной литературе, твердофазная экстракция, находит все более широкое применение для выделения и концентрирования следовых количеств аналитов. Этот метод обладает несколькими преимуществами по сравнению с другими, а именно: высокие коэффициенты концентрирования, хорошая селективность разделения, простота разделения фаз и возможность автоматизации.

Сорбционное извлечение является одним из основных методов выделения красителей из сложных матриц. При извлечении красителей из твердых продуктов питания предварительно образцы измельчают и растворяют в воде или в различных органических растворителях. Для извлечения анионных красителей используют сорбенты, как содержащие активные анионообменные центры, такие как шерсть [13-20], пенополиуретаны [21–23], полиамидные сорбенты [24-36], оксид алюминия [37-43], так и неполярные сорбенты [26, 44-55] и сорбенты, включающие и гидрофильные, и липофильные центры (HLB) [35, 56-60], а также новые композиционные материалы – магнитные наночастицы с нанесенными на них различными сорбентами [35, 61, 62] и т.д. Основные типы сорбентов, используемых для извлечения красителей, и их характеристики представлены в табл. 1.2. Рассмотрим особенности сорбционного извлечения и концентрирования красителей на некоторых сорбентах детально.

**Сорбция на шерсти.** На ранних этапах работы с красителями для их извлечения из продуктов питания использовали обезжиренную белую шерсть [15-19]. По-видимому, такая возможность связана с наличием в структуре шерсти amino- и карбоксильных групп. В настоящее время этот сорбент по-прежнему используется для подобных целей [13, 14, 20], при этом извлекают на нем не только анионные красители, но и нейтральные [17]. Сорбцию проводят из подкисленных, в основном уксусной кислотой, растворов, десорбцию осуществляют разбавленным раствором аммиака. В табл. 1.3 приведены сведения об условиях извлечения красителей на шерсти из различных объектов.

**Таблица 1.2.** Параметры сорбентов, используемых для выделения красителя

Сорбент	Природа сорбента	Матрица/привитая группа	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм	Размер пор, Å
Полиамид	Полимер с повторяющейся амидной группой	—CO—NH—	Н.д.	150-250	Н.д.
Оксид алюминия	Неорганический сорбент	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{---Al---O---Al---} \end{array}$	90-180	60-200	Н.д.
LiChroprep RP-18	ХМК-C18	SiO <sub>2</sub> /C <sub>18</sub> (17-19 % C)	320-380	40-63	100
Bakerbond Octadecylspe C18	ХМК-C18	SiO <sub>2</sub> /C <sub>18</sub> (17,2 % C)	320-350	47-60	60
Sep-Pack C18	ХМК-C18	SiO <sub>2</sub> /C <sub>18</sub> (12 % C)	325	55-105	125
Oasis HLB	Сополимер N-винилпироллидона и дивинилбензола		810-831	30-60	80-82
Oasis WAX	Сополимер N-винилпироллидона и дивинилбензола с привитыми пиперазиновыми группами		810	30-60	80
Amberlite XAD-16	Полимер на основе стирола и дивинилбензола	Стирол, дивинилбензол	800-900	20-60	100-150
Amberlite XAD-1180	Полимер на основе стирола и дивинилбензола	Стирол, дивинилбензол	600	20-60	300
Strata-X-AW	Полимерный сорбент на основе стирола с привитым диаминным лигандом	Стирол/ CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	800	33	85
Diaion HP-2MG	Полимер метилового эфира метакриловой кислоты		500	25-50	170

**Таблица 1.3.** Сорбционное извлечение красителей на шерсть и пенополиуретан

Красители	Сорбент	Условия сорбции	Условия десорбции	Объект	Лит-ра
E102, E104, E110, E122, E133	шерсть	Водный раствор подкисленный уксусной кислотой, pH 3, нагревание 60 мин при 60 °С (10 мин при 90 °С)	10 мл 2 М NH <sub>3</sub> нагревание 10 мин при 90 °С	иранский шоколад, безалкогольные напитки, сок, кекс, мороженое	13, 14
E102, E110, E123, E127, E124,	шерсть	Подкисленные уксусной кислотой образцы кипятили с белой шерстью	Кипячением с 10 мл разб. аммиака	безалкогольные напитки, соки, желе	15
11 красителей, вкл. E102, E110, E124, E132, E133, E143	шерсть	Раствор смеси уксусной кислоты и воды (1:1) кипятили 10 мин с шерстью	3 %-ный раствор аммиака при слабом нагревании	конфеты	16
27 красителей, вкл. E102, E110, E122, E132, E133, E143	шерсть	Раствор смеси уксусной кислоты и воды кипятили с шерсть	3 %-ный раствор аммиака при слабом нагревании	конфеты, порошки для напитков	17
14 красителей, вкл. E102, E104, E110, E122, E124, E129, E132, E133, E142,	шерсть	-	10 %-ный раствор аммиака при слабом нагревании	сиропы, лимонады, напитки, конфеты, ликеры, желе, желатиновые десерты, джем, заменитель лосося	18
17 красителей, вкл. E102, E110, E123, E125, E127, E132, E143	шерсть	Подкисленные растворы при кипячении в течении 10 мин	разбавленным аммиаком при кипячении	Напитки, порошки для напитков, конфеты, джемы, кондитерские изделия, мясо, рыба	19
E102, E110	шерсть	Подкисленный раствор уксусной кислотой, нагревании 60 мин при 60 °С	2 М NH <sub>3</sub> при нагревании в течение 10 мин при 90 °С	Окрашенный шоколадное покрытие	20
E102, E110, E123, E133	ППУ на основе сложных эфиров	Подкисленный раствор уксусной кислоты (pH 3), перемешивание при 20 мин на магнитной мешалке; 90 мг	0,25 %-ный раствор додецилбензолсульфонат натрия перемешивание 30 мин при 40 °С	Желатиновые порошки, фруктовые порошки	21
E102, E110, E133	ППУ	Статика; pH 3; 150 мг	N,N-диметилформамид	Желатиновые порошки, фруктовые порошки	22

Шерсть является одним из самых доступных и дешевых сорбентов. Однако, сами же авторы указанных работ отмечают сложность и длительность процессов сорбции и десорбции. Так, для извлечения необходимо нагревание анализируемого образца с шерстью 60 мин при 60 °С или 10 мин при 90 °С, после чего краситель удаляют с шерсти путем нагревания с аммиаком в течение 10 мин при 90 °С [13, 14, 20].

Извлечение красителей с помощью шерсти проводят из широкого круга продуктов питания. Например, авторы работы [19] проводят извлечение красителей из напитков, кондитерских изделий, мяса, рыбы и пастилы. Продукты с высоким содержанием жира первоначально обезжиривают путем нагревания с петролейным эфиром (30–60 °С) и обработки горячей водой. Измельченные продукты на основе крахмала перемешивают в смеси 2%-го метанола с 70%-ным этанолом, центрифугируют и упаривают до определенного объема. В то же время авторы отмечают, что данный способ имеет ряд недостатков, связанных с неколичественным извлечением, разной кинетикой сорбции красителей, изменением их структуры при нагревании.

К сожалению, в этих работах крайне редко приводят сведения об эффективности извлечения аналитов. Лишь в некоторых случаях, например, авторами работы [20], проведена проверка правильности результатов методом «введено-найдено». Сорбцию красителей (ТАР, ЖЗ) на шерсть проводят из растворенной в воде окрашенной оболочки шоколада. После десорбции красители определяют с помощью электрохимического сенсора. Извлечение красителей составило 97%.

Использование данного сорбента, по мнению и ряда других авторов [21, 63], не гарантирует количественного извлечения красителей; также часто упоминается возможность разрушения структуры красителя в условиях пробоподготовки. В связи с этим число работ, в которых для извлечения используют шерсть, невелико.

**Сорбция на пенополиуретанах.** Пенополиуретаны (ППУ) — пористые сорбенты с мембранной структурой, гидрофобная полимерная матрица которых содержит такие полярные группы, как уретановая, амидная, сложноэфирная, простая эфирная, мочевиная, что позволяет использовать их для эффективной сорбции как неполярных, так и полярных молекул. Наличие системы ячеек-пор

обеспечивает доступ сорбируемого вещества внутрь сорбента. Извлечение соединений происходит не только за счет адсорбции, но и в результате абсорбции. Почти все вещество, из которого состоит сорбент, принимает участие в сорбции [64]. В монографии [65] описаны сорбционные свойства пенополиуретанов, обобщены результаты исследований авторов и некоторые литературные данные. В табл. 1.3. приведены сведения по использованию ППУ для извлечения анионных красителей.

Извлечение красителей (ТАР, ЖЗ, АМ и СБ) из желатиновых и фруктовых порошков проводили с использованием ППУ на основе сложных эфиров [21]. Предварительно авторами установлено, что максимальная сорбция красителей наблюдается при рН 3, однако при этом не определена степень извлечения. Изучена возможность десорбции с различными поверхностно-активными веществами: Тритоном Х-100, бромидом цетилтриметиламмония, лаурилсульфатом натрия, додецилбензолсульфонатом натрия. Установлено, что количественная десорбция происходит в присутствии додецилбензолсульфоната натрия при нагревании (40 °С). Конечным методом определения красителей после десорбции являлась производная спектрофотометрия.

Аналогично в работе [22] извлекают ТАР, ЖЗ, СБ из тех же продуктов питания и, к сожалению, также без оценки полноты извлечения. В данной работе в качестве десорбирующего растворителя используют N,N-диметилформамид.

Изучена сорбция 59 катионных и анионных органических красителей (трифенилметановых, азокрасителей и др.) на ППУ на основе простых и сложных эфиров из водных и водно-метанольных растворов [23]. Установлено, что эффективность извлечения зависит от природы красителя, его структуры и полярности: анионные красители лучше сорбируются ППУ на основе простых эфиров, а катионные – ППУ на основе сложных эфиров. По мнению авторов работы, различия в сорбционной способности красителей связаны с разными механизмами сорбции: экстракционным и катион-хелатным. Анионные красители сорбируются пенополиуретанами по катион-хелатному механизму, подтверждением которому в частности служат данные по влиянию солей щелочных металлов. К сожалению, в работе не сообщаются условия проведения сорбции из водного раствора. Вероятно, с этим связаны различия между

полученными в работе данными и результатами других работ. Так, установлено, что ТАР не сорбируется, а АМ и краситель трифенилметанового ряда ЗП имеют очень низкие коэффициенты распределения, что противоречит данным, полученным в работе [21], в которой эти красители и краситель трифенилметанового ряда Синий блестящий хорошо извлекаются на ППУ.

Исследованы механизмы сорбции 12 моноазокрасителей, таких как: метиловый оранжевый, тропеолин О, хромовый жёлтый К и др., которые не относятся к пищевым, но имеют похожую структуру и свойства [66]. Данные красители являются анионными, помимо азогруппы, содержат в своей структуре два бензольных кольца, одну сульфогруппу, и различные заместители во втором бензольном кольце. Изучено влияние рН, концентрации красителей и концентрации солей на их сорбцию пенополиуретанами. В водном растворе моноазокрасители, по мнению авторов, находятся в трех формах: 1 – анионной (депротонирование сульфо-группы,  $\text{pH} > 2$ ), 2 – цвиттер-ионной (протонирование азота в кислой среде), 3 – катионной (протонирование сульфо-группы,  $\text{pH} < 2$ ). Сорбция красителя без заместителя во втором кольце (4-фенилазобензолсульфокислоты) максимальна при рН 1,5 и 2,5 на ППУ на основе сложных и простых эфиров. При наличии в молекуле более основных заместителей максимум смещается в нейтральную среду. На основании полученных экспериментальных данных авторы предположили, что наиболее эффективно на ППУ сорбируются нейтральные цвиттер-ионные формы красителей. Для объяснения наблюдаемых закономерностей предложен двойной механизм сорбции, включающий абсорбцию и адсорбцию поверхностью.

Однако следует отметить, что в этих работах не обсуждается вопрос о влиянии кислотности водной фазы на состояние функциональных групп в структуре ППУ, которые влияют на сорбционные свойства полимера. Одной из работ, в которой принимается во внимание не только ионное состояние красителей, но и состояние поверхности ППУ, является работа Дмитриенко С.Г. [67]. В работе изучена сорбция сульфоталеиновых красителей (бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, тимоловый синий) на пенополиуретане в зависимости от кислотности среды и ее солевого состава. Эти красители трифенилметанового ряда не относятся к пищевым, но являются

анионными, поэтому закономерности их сорбционного поведения на ППУ могут быть с достаточной степенью надежности перенесены на случай представителей этой группы, относящихся к пищевым. Установлено, что максимальная сорбция наблюдается при рН 2, в этих условиях красители существуют в анионной и молекулярной форме. Согласно литературным данным [65], в пенополиуретане есть два типа основных групп с логарифмами констант протонирования  $2,8 \pm 0,2$  и  $0,7 \pm 0,1$ . Таким образом, при рН  $< 3$  ППУ находится в протонированном состоянии. Поэтому сорбция анионных красителей происходит за счет образования на поверхности ППУ электронейтральных соединений или ассоциатов с частично скомпенсированным отрицательным зарядом. В присутствии солей щелочных металлов и аммония сорбция красителей заметно возрастает. Кроме электростатических взаимодействий, возможны и дисперсионные взаимодействия  $\pi$ -ароматической системы молекул красителей с гидрофобной матрицей ППУ.

В качестве достоинств ППУ в роли сорбента для извлечения анионных красителей можно отметить удобство в использовании и легкость отделения от раствора, обусловленные его монолитностью, отсутствие собственной окраски, доступность и низкую стоимость. Тем не менее, невысокие значения степеней извлечения красителей на ППУ, сложность десорбции, а также ряд проблем, возникающих при реализации сорбции в динамическом режиме, обуславливают ограниченное применение этого сорбента в анализе.

**Сорбция на полиамидных сорбентах.** В последнее время для извлечения красителей из матриц или из экстрактов все шире используются сорбенты органического происхождения. К ним относятся в том числе полиамидные сорбенты, сырьем для получения которых служат поликапролактамы (капрон), полигексаметилендиаминадипинат (анид), а иногда продукты совместной конденсации капролактама и солей адипиновой или азелаиновой кислот и гексаметилендиамина [68]. Под названием «полиамид» объединяют группу различных гетероцепных полимеров, содержащих повторяющуюся амидную группу  $—CO—NH—$ . Наличие амидных групп, способных образовывать водородные связи, определяет физико-химические свойства, общие для всех полиамидов. В табл. 1.4 приведены сведения по использованию полиамидных сорбентов для извлечения анионных красителей.

В большинстве работ для выделения анионных красителей используют полиамидные сорбенты в виде порошков непосредственно [24, 27, 32, 33, 35] или в картриджах [25, 26, 28-32, 34, 36]. Сорбцию красителей проводят как из водных [24, 25, 28, 33], так и из органических экстрактов [29, 30, 36] продуктов питания. Для проведения сорбции раствор, содержащий красители, подкисляют до pH 2–4 лимонной [25, 32, 35], соляной [24, 27, 33], уксусной [26, 28] или фосфорной кислотой [29, 34]. Картриджи предварительно кондиционируют этанолом [25], метанолом [26, 29, 30, 34], уксусной кислотой [25, 26, 28] или фосфорной кислотой [34]. Десорбцию проводят аммиаком, смесью аммиака с метанолом или этанолом при различных соотношениях. Определение красителей проводят в полученном элюате или после смены растворителя.

В работах [24, 27, 32, 33] извлечение красителей проводят в статическом режиме. Авторы работы [24, 33] осуществляют сорбцию при pH 3, а десорбцию – раствором аммиака до полного удаления красителя с сорбента. Собранный раствор упаривают на водяной бане и остаток растворяют в подвижной фазе для дальнейшего определения методом ВЭЖХ. Проведено определение 8 пищевых красителей в различных коммерческих образцах продуктов (напитки, сиропы, конфеты, желе, шоколад, хрустящая сахарная оболочка, жевательная резинка, печенья, шафран, окрашенный рис).

Оценены степени извлечения 14 красителей из модельных водных растворов (pH 2, 40 °C) на полиамидных сорбентах разных марок [27]. На основании полученных результатов в качестве лучшего сорбента для извлечения красителей был выбран «полиамид А» компании Carl Roth. Эффективнее всего на данном сорбенте извлекаются Бриллиантовый черный BN, ТАР, ХЖ, АМ (R ~ 100 %), а хуже всего – 3-S и Синий патентованный V (44–51%). Разработанная методика применена для определения красителей в рыбной икре. Красители экстрагируют аммиачным водным раствором и обезжиривают экстракт гексаном. Определение красителей проводят методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. К сожалению, в данной работе не приведены данные о степени извлечения красителей из такого сложного объекта.

Сорбцию красителей из желе в работе [32] проводят при нагревании на водяной бане до 70 °C до полного обесцвечивания раствора. Сорбент

отфильтровывают, промывают нагретой до 70 °С водой, затем многократно десорбируют красители смесью этанол – аммиак (90:10) до полного обесцвечивания сорбента. Полученные фракции объединяют, удаляют аммиак нагреванием, подкисляют до рН 4 и проводят определение красителей кинетическим спектрофотометрическим методом.

Большая часть работ по изучению возможности применения полиамидных сорбентов связана с динамическим режимом сорбции с использованием различных колонок и картриджей [25, 26, 28-31, 34]. Извлечение красителей проводят из широкого спектра пищевых продуктов питания (напитки, конфеты, порошки для десертного желе, мясные и рыбные продукты, молочные напитки, хлебобулочные изделия и т. д.) (табл. 1.4). Сорбируют красители из кислой среды, десорбцию осуществляют в основном смесью метанола или этанола с аммиаком при различных соотношениях.

Как правило, сорбцию красителей проводят из водного раствора, однако имеются работы, в которых извлечение проводят из смеси метанол – вода [29] и этанол – вода [30, 36] в кислой среде. При этом установлено, что степень извлечения составляет не менее 90%. Элюируют красители смесью метанол – аммиак (1:1) и проводят дальнейшее определение методом капиллярного электрофореза [30, 36] или ВЭЖХ [29].

В некоторых случаях для извлечения красителей используют достаточно сложную пробоподготовку [26, 31]. Так, в работе [26] оптимизированы условия количественной экстракции ЖЗ и АЗР из порошков для желе различными органическими растворителями (метанол, этанол, метанол – аммиак (9:1, 8:2), этанол – аммиак (9:1, 8:2)). На основании полученных данных в качестве наиболее эффективного экстрагента был выбран метанол. Полученный экстракт упаривают, растворяют в смеси вода – уксусная кислота (50:1), для дальнейшего извлечения используют картридж на основе полиамида. Элюируют красители смесью метанол – аммиак (20:1). Элюат выпаривают и растворяют остаток в метаноле. Количественное определение красителей проводят методом ВЭТХ с использованием щелевого сканирующего денситометра и методов обработки изображений.

**Таблица 1.4.** Сорбционное извлечение красителей на полиамидных сорбентах

Красители	Сорбент	Условия сорбции	Условия десорбции	Полнота извлечения (R, %)	Объект	Лит-ра
1	2	3	4	5	6	7
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E132, E133	Полиамид; m <sub>c</sub> 0,50 г	Статический режим; pH 3	25 % NH <sub>3</sub> (2 раза)	87,9 - 103,5	Напитки, сиропы, конфеты, резиновое желе, шоколад, жевательная резинка	24
34 красителя, вкл. E102, E104, E110, E122, E124, E127, E128, E129, E131, E133, E142, E143	полиамидный картридж; 10×50 мм	Динамический режим; pH 3-4	0,9 % NH <sub>3</sub> в этаноле	76- 93,9	Напитки, конфеты	25
E 110, E 122	полиамидный картридж; m <sub>c</sub> 0,20 г	Динамический режим; кислая среда;	смесь метанол-аммиак (20:1)	90-97	Порошки для десертного желе	26
E102, E104, E110, E122, E123, E124, E127, E128, E129, E131, E132, E133, E142, E151	Полиамид; m <sub>c</sub> 2 г	Статический режим; pH 2	Смесь раствора аммиака (25%) и метанола (1:9).	Нет данных	Рыба, икра	27
40 красителей, включая E102, E104, E110, E120, E122, E124, E129, E131, E132, E133, E142, E151	полиамидная колонка; (10×50 мм)	Динамический режим; pH 3	раствор аммония в метаноле (1:1)	83 – 115	Безалкогольные напитки, сиропы, конфеты	28
16 красителей, включая E110, E120, E123, E127, E129	полиамидная колонка; (2×15 см), m <sub>c</sub> 1г	Динамический режим	5%-ный р-р аммиака в метаноле	63- 97	Приправленное тушенное мясо с овощами	34
E102, E110, E124, E129, E132, E133, E143, кармин	полиамидный картридж DPA-6S; V=3 мл, m <sub>c</sub> 0,25 г	Динамический режим; этанольный раствор с pH2	0,5%-ный р-р аммиака в метаноле (1:1)	85-109	молочные напитки	30
E102, E110, E124, E129, E132, E133, E143, кармин	полиамидный картридж DPA-6S; V=3 мл, m <sub>c</sub> 0,25 г	Динамический режим; этанольный раствор с pH2	0,5%-ный р-р аммиака в метаноле (1:1)	Нет данных	Желе, молочные и безалкогольные напитки	36

1	2	3	4	5	6	7
17 красителей, включая E102, E104, E110, E122, E123, E124, E128, E129, E131, E132, E133	полиамидный картридж; V=6 мл, m <sub>c</sub> 0,5 г	Динамический режим; водная и водно-метанольная вытяжка pH 2	Метанол - 1 % р-р аммиака (1:1)	60,4 – 90,7 –твердые образцы 66,3 – 101,1 напитки	Мясные и рыбные продукты, кондитерские изделия, торты, варенья, хлебобулочные изделия, фрукты и овощные соусы	29
E110, E122, E123, E124, E127, E128, E129	полиамидный картридж; V=6 мл, m <sub>c</sub> 0,5 г	Динамический режим; pH 7	Метанол-аммиак	-	Рыбные продукты (ракообразные, имитированные крабовые продукты и рыбная икра)	31
E102, E110, E123, E124, E133	полиамидный порошок; m <sub>c</sub> 0,5 г	Статический режим; pH 4	этанол-аммиак (90:10)	-	Безалкогольные напитки, желе	32
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E132, E133	Полиамид; m <sub>c</sub> 2 г	Статический режим; pH 3	25%-ный р-р аммиака	93 – 99	Печенья, окрашенный рис, шафран, напитки	33
E102, E110, E120, E123, E129, E133	Полиамид; m <sub>c</sub> 1 г	Статический режим; pH 4	Смесью этанол-раствор аммиака – вода (7:2:1)	90- 110	вина	35

Авторы работы [31] проводят определение красителей в рыбных продуктах (ракообразные, имитированные крабовые продукты и рыбная икра). Измельченные образцы обезжиривают петролейным эфиром или гексаном, органический растворитель удаляют выпариванием в токе азота. Красители извлекают смесью аммиака с метанолом. Образцы перемешивают, встряхивают, обрабатывают ультразвуком и центрифугируют. Экстракт упаривают для удаления аммиака, фильтруют и пропускают через полиамидный картридж под вакуумом. По мнению авторов, в этом случае синтетические красители сорбируются, в то время как натуральные красители проходят через колонку. Синтетические красители элюируют смесью метанол – аммиак. Элюат разбавляют, фильтруют и анализируют с помощью ВЭЖХ метода. Рассчитаны степени извлечения четырех красителей из пищевых матриц (84–91%).

**Сорбция на оксиде алюминия.** Оксид алюминия представляет собой доступный механически прочный и гидролитически устойчивый сорбент, нашедший широкое применение в органическом анализе. Поверхность оксида алюминия химически неоднородна, на ней присутствуют брэнстедовские кислотные и основные, а также льюисовские кислотные активные центры, что обуславливает возможность взаимодействия поверхности оксида алюминия с различными соединениями по разным механизмам [69, 70].

Одним из основных факторов, влияющих на сорбцию органических веществ на поверхности оксида алюминия, является кислотность среды. Сила взаимодействий сорбент – сорбат зависит от зарядового состояния поверхности. С увеличением кислотности среды растет число брэнстедовских кислотных центров поверхности, возрастает общий положительный заряд. Таким образом, сорбция отрицательно заряженных органических соединений за счет электростатических взаимодействий должна увеличиваться при уменьшении рН среды. При  $\text{pH} > 7$  (точка нулевого заряда поверхности оксида алюминия  $\text{pH} 7\text{--}8$  [71]) поверхность сорбента имеет отрицательный заряд, поэтому сорбция отрицательно заряженных форм невозможна. Сорбцию пищевых анионных сульфазокрасителей, как правило, проводят из слабокислых растворов [27, 37-41, 43]. Имеется работа по сорбции красителей на оксид алюминия из смеси метанола с ацетонитрилом [42]. Промывают патроны с оксидом алюминия до и после сорбции ледяной уксусной

кислотой. Десорбируют красители водным раствором аммиака. В табл. 1.5 приведены сведения по использованию оксида алюминия для извлечения анионных красителей.

В России разработаны четыре ГОСТа с использованием оксида алюминия для выделения и концентрирования красителей при их определении в некоторых типах пищевых продуктов [38-41], таких как: алкогольная продукция, карамели, пряности и консервы фруктовые. Все они включают достаточную сложную пробоподготовку.

Так, в случае алкогольных напитков [38] анализируемый образец подкисляют, затем нагревают на водяной бане до температуры 80 — 90 °С в течение 5 — 6 мин. При приготовлении анализируемого раствора карамели возникает необходимость нагревания раствора в стакане на водяной бане до 90 °С [39]. Анализируемый образец пропускают через патрон, заполненный оксидом алюминия, причем для достижения полноты извлечения используют 1 — 5 патронов. Затем патрон промывают уксусной кислотой и десорбируют красители водным раствором аммиака до полного обесцвечивания сорбента. Полученные элюенты объединяют и выпаривают на водяной бане до сухого остатка. Охлажденный сухой остаток синтетического красителя растворяют в воде и затем анализируют. Данная методика была использована и в работе [43] для выделения красителей из алкогольных, безалкогольных напитков и фруктовых соков.

В случае сухих пряностей [40] извлечение водорастворимых синтетических красителей предполагает приготовление водного экстракта из пряности. Полученный экстракт предварительно очищают, пропуская через патрон, заполненный основным оксидом алюминия (рН 9,2). Далее проводят сорбцию красителей на патроне с активированным кислым оксидом алюминия (рН 4,5), затем десорбцию водным раствором аммиака и выпаривание полученного элюента до сухого остатка, как и в случае алкогольных напитков.

Определение синтетических красителей в консервах фруктовых [41] по ГОСТу проводят после экстракции красителей из твердого образца раствором аммиака в этаноле. Экстракт перед сорбцией на патроне подкисляют уксусной кислотой до рН 2,5 — 3,5. Сорбцию при необходимости проводят с использованием нескольких патронов (1—3). Последующие процедуры аналогичны работам [39, 40].

**Таблица 1.5.** Сорбционное извлечение красителей на оксиде алюминия

Красители	Сорбент	Условия сорбции	Условия десорбции	Объект	Лит-ра
E102, E110, E122, E133	Патрон с оксидом алюминия и активированным углем (1:1)	В раствор карамели добавляют сульфат аммония. напитки пропускают без пробоподготовки	20 мл 250 г/дм <sup>3</sup> аммиака и выпаривали экстракт на водяной бане досуха, сухой остаток растворяли в воде	Карамель, напиток	37
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E131, E133, E142, E143, E151, E121, E123, E103, E127	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой. Патрон промывают 25 мл раствора ледяной уксусной кислоты с конц. 10 г/дм <sup>3</sup>	12,5%-ный раствор аммиака, выпаривали экстракт на водяной бане досуха, сухой остаток растворяли в воде	Алкобольные напитки, карамель	38, 39
E102, E104, E107, E110, E122, E124, E128, E129, E131, E133, E142, E143, E151, E103, E123, E127, Оранжевый II	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой. Патрон промывают 25 мл раствора ледяной уксусной кислоты с конц. 10 г/дм <sup>3</sup>	12,5%-ный раствор аммиака, выпаривали экстракт на водяной бане досуха, сухой остаток растворяли в воде	пряности	40
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E131, E142, E123, E128, E107	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой. Патрон промывают 25 мл раствора ледяной уксусной кислоты с конц. 10 г/дм <sup>3</sup> рН 2,5- 3,5	12,5%-ный раствор аммиака, выпаривали экстракт на водяной бане досуха, сухой остаток растворяли в воде.	консервы фруктовые	41
E102, E104, E110, E120, E122, E123, E124, E127, E128, E129, E131, E133, E142, E151	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Метанольно-ацетонитрильная среда при перемешивании. Раствор с сорбентом в колонку	Колонку промывают деионизированной водой или 50%-ным метанолом. Десорбируют 1%-ным раствором аммиака	Желатиновые капсулы	42
E122, E124, E133	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Патрон промывают 25 мл раствора ледяной уксусной кислоты с конц. 10 г/дм <sup>3</sup>	12,5%-ный раствор аммиака выпаривали экстракт на водяной бане досуха, сухой остаток растворяли в воде	Алкобольные напитки, фруктовые соки, безалкобольные напитки	43

По аналогии с методикой ГОСТа определяли красители в напитках и карамели леденцовой с использованием патрона, содержащего смесь оксида алюминия и активированного угля [37]. Определение красителей проводят методом ТСХ. Однако авторы не сообщают, насколько полно на данном патроне красители извлекаются и десорбируются.

Польские ученые [42] используют оксид алюминия для концентрирования и выделения красителей из желатиновых капсул. Желатиновые капсулы растворяют в 50 %-ном метаноле и затем желатин осаждают ацетонитрилом. Сорбцию проводят в статическом режиме из водно-органической среды. Затем красители десорбируют 1%-ным раствором аммиака и определяют в элюате методом капиллярного электрофореза. К сожалению, авторы работы также не приводят данные о степени извлечения красителей при данном способе пробоподготовки.

В отличие от вышеприведенных данных, в работе [27] установлено, что некоторые красители на кислотном оксиде алюминия (pH 2, 40 °C) имеют очень низкую степень извлечения (ТАР— 1,7%, П-4R — 0,4%), а некоторые вообще не сорбируются (Эритрозин, 3-S). В целом для изученных соединений степень извлечения не превышала 58,1% (ХЖ).

Таким образом, несмотря на хорошие эксплуатационные характеристики оксида алюминия, что особенно важно для динамического варианта извлечения и концентрирования, большинство работ по сорбции на оксиде алюминия носит прикладной характер, часто отсутствуют систематические данные по сорбционному поведению красителей разного типа на данном сорбенте, а некоторые из имеющихся сведений противоречивы. Крайне редки исследования, позволяющие оценить влияние различных факторов на эффективность извлечения определяемых соединений; зачастую, полнота извлечения достигается просто путем пропускания через несколько патронов.

**Сорбция на кремнеземных сорбентах.** Кремнезем – это диоксид кремния во всех формах: кристаллических, аморфных или гидратированных. На поверхности кремнезема имеются силанольные и силоксановые группы; в зависимости от степени дегидроксилирования поверхности их соотношение может сильно изменяться. Силанольные группы значительно более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые группы, так как протон

силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена [72]. Уникальность кремнезема состоит в том, что он имеет точку нулевого заряда при рН 2, которая отстоит на 4-5 единиц рН от значения, соответствующего начальной ионизации поверхностных силанольных групп ( $pK_a$  6-7) [71].

Широкое применение для извлечения и концентрирования красителей получили химически модифицированные кремнеземы (ХМК), представляющие собой диоксид кремния, к поверхности которого присоединены те или иные группы. Для выделения красителей, несмотря на их гидрофильность, в основном используют ХМК с привитыми октадецильными группами. Основные марки ХМК-С18, используемые для извлечения красителей из различных продуктов питания представлены в табл. 1.6.

Кремнезем, химически модифицированный октадецильными группами (ХМК-С18), используют для разных целей: 1 — выделения красителей из сложных матриц в виде ионных ассоциатов с аминами или солями четвертичных аммониевых оснований [44, 45, 48, 50], 2 — разделения сульфированных (гидрофильных) и несulfированных (гидрофобных) форм красителей [49, 51], 3 — для концентрирования и сброса матричных компонентов [47, 52, 55, 46]. Картриджи или колонки, заполненные сорбентом, предварительно кондиционируют изопропиловым спиртом и уксусной кислотой [47], метанолом и водой [44-46], метанолом и 1%-ным раствором уксусной кислотой [48], цитратным буферным раствором и соляной кислотой [52]. Сорбцию проводят из водной среды [47, 44, 45] смеси воды и метанола [48, 49, 46], смеси воды и этанола [51]. Элюируют красители изопропиловым спиртом (18%) [47], смесью метанол—ацетатный буфер [44, 45] метанолом [48, 49, 52], смесью метанола с водой [50] смесью метанола с уксусной кислотой (95:5) [46], смесью метанола с муравьиной кислотой (99:1) и смесью метанола с аммиаком (95:5) [55].

Поскольку пищевые красители — полярные органические соединения, часто их переводят в гидрофобные ионные ассоциаты, так, например, сорбцию красителей из напитков и растворов лекарственных средств на ХМК-С18 проводят с добавлением диэтиламина при рН 5,8 [44, 45]. По мнению авторов, при сорбции красителей на ХМК-С18 в присутствии диэтиламина преобладают гидрофобные

**Таблица 1.6.** Сорбционное извлечение красителей на ХМК-С18

Красители	Сорбент	Условия сорбции	Условия десорбции	Полнота извлечения (R, %)	Объект	Литра
E102, E104, E122, E124, E129, E131, E133	Картридж Bakerbond Octadecyl C18; V=6 мл, m <sub>c</sub> 2 г	0,025 М диэтиламин, pH 5,8	Метанол-ацетатный буфер (4:1), pH 3,5	Нет данных	Напитки, лекарства	44
E 110, E 122	Картридж RP-18	Анализируемый раствор подкисляют уксусной кислотой, pH 3	2 мл смеси метанол-аммиак (20:1),	90-96	Порошки для десертного желе	26
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E131, E132, E133, E142, E151, E155	Картридж Bakerbond Octadecyl C18	0,025 М диэтиламин, pH 5,8	Метанол-ацетатный буфер (4:1), pH 3,5	Нет данных	Напитки, лекарства	45
17 красителей, вкл. E102, E110, E123, E124, E129, E133	C18 SPE	Динамика, метанольная среда	Метанол-уксусная кислота (95:5)	61- 116	колбаса, сосиски	46
E102, E110, E123, E133	Картридж Sep-Pack C18	Аликвоту образца пропускают через картридж.	18%-ный раствор изопропиловый спирт	Нет данных	напитки	47
E102, E110, E122, E123, E124, E129, E132, E133, E142	Картридж Sep-Pack C18	Водно-метанольный раствор (80:20) в присутствии тетрабутиламмония фосфата	метанол	Нет данных	Кондитерские продукты, сиропы ликеры	48
E124, не сульфированная форма Понсо 4R	Картридж Sep-Pack C18	Водно-метанольный раствор (75:25)	метанол	94-106	Напитки, сладости, косметические продукты	49
12 красителей, вкл. E102, E110, E123, E125, E127, E129, E132, E133, E143	Картридж Sep-Pack C18	Водно-метанольный раствор (80:20) в присутствии тетрабутиламмония фосфата (0,005 М)	Метанол-вода (1:1)	Нет данных	Виноградные напитки	50
E104, E110, судан I, ХЖ SS	Sephadex DEAE A-25 гель, силикагель C18	pH 5 (ацетатный буфер), водно-этанольный раствор (10%)	Без десорбции	Нет данных	Напитки, мороженное, фруктовый лед	51
E102, E110, E122, E124, E133	Колонка с LiChroprep PR-18	pH раствора 5-7	метанол	91-105	Напитки, ром	52

взаимодействия сорбента с ионным ассоциатом красителей. Десорбцию проводят смесью метанол—ацетатный буферный раствор (4:1), при pH 3,5. Оценены степени извлечения двух красителей (ТАР, ЖЗ), которые составляют в среднем 90%.

Извлечение красителей проводят в виде ионного ассоциата и с добавлением фосфата тетрабутиламмония [48, 50]. Сорбированные красители элюируют смесью метанол—вода (4:1) [50] или метанолом [48], элюент упаривают, фильтруют и анализируют методом ВЭЖХ [51] или методом капиллярного электрофореза [48]. К сожалению, в этих работах не установлены степени извлечения красителей из продуктов питания (виноградные напитки, кондитерские изделия, сиропы) и они ориентированы, в основном, на разработку конечного метода определения.

Предложен способ определения Судана I (ЖЗ не содержащего сульфогруппы) и спирторастворимой модификации ХЖ (ХЖ SS), которая в отличие от ХЖ также не содержит сульфогруппы, включающий сорбцию на С18 и дальнейшее твердофазно-спектрофотометрическое определение [51]. В работе показано, что ЖЗ и ХЖ — сульфированные азокрасители не переходят в фазу сорбента, поэтому возможно проводить разделение сульфированных и несulfированных форм. Для сорбционного извлечения ЖЗ и ХЖ и дальнейшего определения сорбатов непосредственно в фазе сорбента используется анионообменник Sephadex DEAE A-25. Установлено, что сорбция ХЖ SS на С18 наблюдается в широкой области кислотности (от pH 1 до pH 11), а Судана I максимальна при pH 5. На извлечение ХЖ SS на силикагеле С18 и ХЖ на Sephadex DEAE A-25 не влияет ионная сила раствора, если концентрация хлорида натрия не превышает 1,5 М, в то время как для ЖЗ на Sephadex DEAE A-25 уже при ионной силе 0,02 М степень сорбции уменьшается на 12%. Разработанный способ применен для определения изученных красителей в напитках и мороженом.

Разделению П-4R и его структурного аналога, не содержащего сульфогрупп (П-4R SS) на С18 посвящена работа [49]. Водно-метанольные растворы (75:25) смеси образцов, содержащие обе формы красителя, пропускают через картридж, заполненный ХМК-С18, при этом форма П-4R SS сорбируется, а П-4R проходит через колонку. Форму П-4R SS десорбируют чистым метанолом. Оценена полнота извлечения красителей методом введено-найдено.

В ряде работ извлечение красителей на ХМК-С18 проводят непосредственно из растворов без добавления ион-парного реагента. Так, например, при определении красителей (ТАР, ЖЗ, АЗР, П-4R, Бриллиантовый голубой) растворы анализируемых образцов (напитки, ром) (рН 5–7) пропускают через колонку LiChroprep RP-18. Элюируют сорбированные красители метанолом. Правильность полученных результатов оценивают методом введено-найдено. Представлены значения степеней выделения красителей, которые составляют от 91 до 105% [52].

В работе [46] твердофазную экстракцию красителей из мясных продуктов проводят после экстракции в микроволновой печи смесью метанола с водой (95:5) при 80 °С и дальнейшего центрифугирования. Красители элюируют с картриджа смесью метанол—уксусная кислота (95:5). Проверка правильности проведена методом введено-найдено.

Авторы работы [47] для извлечения красителей из безалкогольных напитков используют картридж Sep-Pack C18. Десорбируют красители 18 %-ным раствором изопропилового спирта. Раствор упаривают на роторном испарителе под вакуумом. Сухой остаток растворяют в воде, фильтруют через мембранный целлюлозный фильтр и проводят дальнейшее определение методами ТСХ и ИП ВЭЖХ.

Существует оригинальный способ выделения красителей методом дисперсии матрицы с сорбентом (*matrix solid-phase dispersion*). Таким образом в работе [55] изучено влияние матрицы на извлечение красителей из мясных продуктов питания. Для проведения анализа гомогенизированные образцы с добавками красителей перетирают в агатовой ступке с сорбентом С18, измельчают блендером и помещают в стеклянную трубку для ТФЭ. Колонку обезжиривают н-гексаном и элюат очищают ацетоном, центрифугируют и нижний слой отделяют для дальнейшего анализа. Красители с колонки элюируют смесью метанол—уксусная кислота (99:1) и смесью метанол — раствор аммиака (95:5). Элюаты объединяют и центрифугируют. Надосадочную жидкость упаривают на роторном испарителе в токе азота. Сухой остаток растворяют в метаноле, фильтруют и проводят ВЭЖХ-MS/MS анализ. Авторами установлено, что степени выделения красителей из данных матриц составляют 75 – 123%.

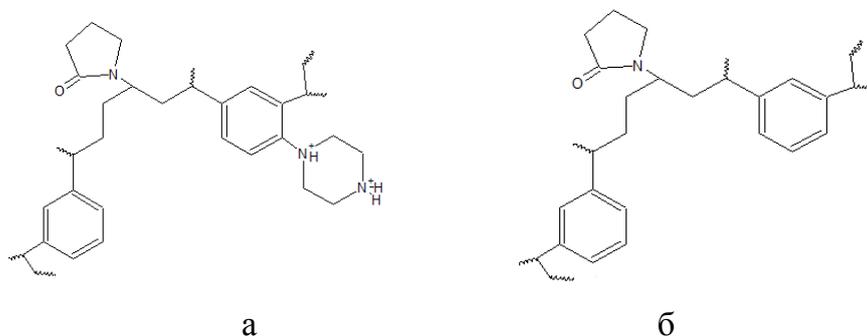
На основании представленных данных можно заключить, что практически отсутствуют систематические исследования сорбции красителей на данном сорбенте, некоторые опубликованные данные противоречат друг другу. Трудно сказать, почему одни авторы считают, что заряженные гидрофильные красители вообще не сорбируются на гидрофобизированном кремнеземе и используют его для разделения сульфированных и несulfированных форм красителей, иные вводят ион-парный реагент, для образования гидрофобного соединения, а в ряде работ, в противоположность сказанному, напрямую используют этот сорбент для концентрирования анионных красителей. Поэтому вопрос использования его для извлечения анионных красителей остается открытым.

**Сорбция на органополимерных сорбентах.** Для выделения красителей из различных матриц также используют органополимерные сорбенты, в основном, так называемые гидрофильно-липофильные сорбенты, например, сорбенты Oasis HLB и Oasis WAX, которые являются сополимерами N-винилпирролидона и дивинилбензола и характеризуются развитой поверхностью (800 – 1000 м<sup>2</sup>/г). Сорбционное извлечение красителей на различные сорбенты представлена в табл. 1.7.

В меньшей степени используют полимерные сорбенты на основе стирола с дивинилбензолом. В работе [53] в качестве сорбентов для выделения и концентрирования ЖЗ из пищевых продуктов (соки, фруктовые порошки) и лекарств (желатиновые капсулы) используют сорбенты Амберлит XAD-1180 и Амберлит XAD-16. Основным отличием от других сорбентов этой серии является их высокоразвитая поверхность. Авторами изучено влияние pH, скорости потока образца и элюента, типа элюента и объема пропускаемого анализируемого образца на сорбцию ЖЗ. Степень извлечения красителя постоянна и составляет 95% в широком диапазоне pH 4,0 – 8,0 для Амберлит XAD-1180 и 3,0 – 5,0 для Амберлит XAD-16. Установлено, что ионы металлов, анионы и некоторые другие красители практически не влияют на извлечение ЖЗ на данных сорбентах.

Гидрофильно-липофильный сорбент Oasis WAX фирмы Water представляет собой сополимер N-винилпирролидона и дивинилбензола с привитыми пиперазиновыми группами (рис. 1). Поэтому сорбция на нем возможна по двум механизмам – за счет гидрофобных взаимодействий матрицы сорбента и сорбата, а

также по анионообменному механизму. Сорбент использовали для выделения 11 моноазокрасителей, содержащих одну и более сульфогрупп, из вишневых напитков [56]. Элюируют красители 5% раствором гидрата аммиака в метаноле. Установлено, что степень выделения красителей составляет 69 — 111%.



**Рис. 1.** Структуры сорбентов Oasis WAX (а) и Oasis HLB (б)

В работе тех же авторов [57] извлекают 14 пищевых анионных красителей из желе и конфет, предварительно растворив их в воде при нагревании ( $55 \pm 5$  °С). К полученным растворам добавляют раствор сульфата аммония для осаждения протеинов и полисахаридов, перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и центрифугируют. Надосадочную жидкость пропускают через картридж, содержащий сорбент Oasis WAX. Степени извлечения красителей составили 85,9—98,7 %. Авторы отмечают, что данный сорбент по сравнению с другими (гидрофобизированным кремнеземом или полиамидным) за счет существования в его структуре двух видов сорбционных центров обладает повышенной селективностью по отношению к полярным соединениям, содержащим сульфогруппы.

В работах [58, 59] используется картридж HLB для извлечения 40 [58] и 10 [59] красителей. Сорбент представляет собой сополимер N-винилпироллидона и дивинилбензола, но, в отличие от Oasis WAX, не содержит дополнительных привитых групп (рис. 1). С использованием этого сорбента проведен анализ 20 образцов безалкогольных напитков, алкогольных напитков [58, 59] и креветок [59]. В алкогольных напитках предварительно удаляют этанол выпариванием при 60 °С и затем разбавляют водой до нужного объема. Образцы креветок гомогенизируют, после чего проводят экстракцию красителей смесью этанол—аммиак—вода (7:2:1). Полученную смесь встряхивают и центрифугируют. Эту процедуру повторяют 3 раза и надосадочные жидкости объединяют. Аммиак и этанол удаляют с помощью

роторного испарителя. Полученные растворы перед сорбцией подкисляют до pH 3–3,5 муравьиной кислотой. Красители элюируют метанолом, содержащим 0,1%-ный раствор аммиака. Установлено, что матричные компоненты, содержащиеся в объектах, незначительно влияют на количественное извлечение красителей, отклонение не превышает 5%.

Проведено сравнительное изучение сорбции 11 красителей на сорбентах Strata-X-AW, Strata-X, Strata-X-C и Strata-X-CW из водных растворов, полученных при выделении красителей из сложных матриц твердых пищевых продуктов (хлеб, мясные продукты) [54]. Предварительно красители экстрагируют из образцов смесью метанол—аммиак—вода (80:2:18), затем экстракт упаривают и сухой остаток растворяют в воде. Установлено, что наиболее эффективен сорбент Strata-X-AW, степень извлечения на котором составила 95% для всех изученных красителей. Сорбент Strata-X-AW представляет собой полимерный сорбент на основе стирола, содержащий, в отличие от других, диаминовый фрагмент, который обеспечивает слабые анионообменные взаимодействия между сорбентом и анионными формами красителей. Красители элюировали этанолом, содержащим 10 % водный раствор аммиака, затем элюент упаривали досуха на роторном испарителе, а сухой остаток перерастворяли для последующего ВЭЖХ анализа.

В работе [73] для твердофазной микроэкстракции 4 красителей (ТАР, ЖЗ, КР ОЧ, АЗР) из безалкогольных напитков используют полимерный сорбент — поли(N-изопропилакриламид-co-N,N'-метиленабисакрил-амид), модифицированный ноначастицами оксида алюминия. Наночастицы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  были введены с целью предотвращения набухания органического полимера и повышения емкости сорбента. Сорбцию красителей проводят с добавлением фосфатного буфера (pH 4), десорбцию осуществляют метанолом с 0,5 %-ным раствором аммиака. Изучено влияние матрицы на извлечение и десорбцию красителей. Степень выделения составляет 90,4 — 109,2 %.

Для извлечения следовых количеств ЖЗ в работе [60] используют гидрофильный сорбент Diaion HP-2MG, представляющий собой полимер метакриловой кислоты. Изучено влияние кислотности среды, природы десорбирующих реагентов, скорости потока, массы сорбента, объема пропускаемого раствора и присутствия различных ионов на полноту извлечения.

На основании полученных данных установлено, что извлечение свыше 95% наблюдается при использовании для десорбции метанола. Концентрирование ЖЗ возможно из 450 мл раствора, фактор концентрирования составил 150, предел обнаружения спектрофотометрическим методом – 5,2 мкг/л. Правильность способа проверена применительно к анализу порошков для напитков и кондитерских изделий методом введено-найдено.

**Другие сорбенты.** Сорбция красителей на активных углях изучена довольно хорошо и, в основном, с целью разработки фильтров для очистки сточных вод. Установлены кинетические и термодинамические параметры сорбции, оценена максимальная емкость сорбентов [74-77]. Для этой цели также используют хитозан [78-80], перлит [81-83], полимерные материалы [84] и т.д.

В последнее время стали появляться работы, в которых углеродные материалы используют для концентрирования красителей с целью последующего определения. Так, например, в работе [85] изучена сорбция ТАР на многослойных углеродных нанотрубках (МУНТ) (табл. 1.7). Показано, что степень извлечения максимальна при рН 6,0–7,5 и достигает 95%. Предполагают, что основными факторами сорбции ТАР на МУНТ являются  $\pi$ - $\pi$  гидрофобные дисперсионные взаимодействия и слабые биполярные силы. Изучена возможность десорбции красителя с МУНТ различными органическими растворителями. Наилучший результат получили с использованием диметилсульфоксида или диметилформамида. Количественное извлечение возможно только из 50 мл раствора. Определение после десорбции проводили спектрофотометрическим методом.

Бурное развитие нанотехнологий привело к появлению новых сорбентов для извлечения анионных красителей на основе наночастиц, в том числе магнитных наночастиц металлов (табл. 1.7). В работе [61] используют в качестве сорбента для извлечения АМ из водных растворов магнитные наночастицы оксида железа, покрытые бромидом цетилтриметиламмония, обладающие анионообменными свойствами. В работе исследованы влияние на извлечение температуры, рН, концентрации электролитов, а также состава десорбирующих растворов и мешающих компонентов. В качестве десорбента выбран метанол. Магнитные

**Таблица 1.7.** Сорбционное извлечение красителей на различные сорбенты

Красители	Сорбент	Условия сорбции	Условия десорбции	Проверка полноты извлечения (R, %)	Объект	Литра
1	2	3	4	5	6	7
E110	Колонка с Амберлит XAD-1180, колонка с Амберлит XAD-16	Амберлит XAD-1180 — pH 7, Амберлит XAD-16 — pH 4,5	1 М HNO <sub>3</sub>	95-104	Соки, порошки для напитков, сироп, капсулы лекарственного препарата	53
11 красителей, вкл. E107, E122	Waters Oasis WAX	сорбент конд.-ют водой и метанолом	5%-ный аммиака метаноле р-р в	68-111	напитки	56
14 красителей вкл. E102, E110, E122, E124, E129, E131, E132, E133	Waters Oasis WAX	Растворение, добавление сульфата аммония и очистка на сорбенте	5%-ный аммиака метаноле р-р в	81-98	Желе, конфеты	57
40 красители, вкл. E102, E104, E110, E124, E129, E131, E132, E133, E143	Waters HLB	pH 3-3,5	Метанол+0,1%-ный раствор аммиака	91-105	Напитки	58
E102, E110, E120, E122, E123, E124, E127, E129, E131, E132, E133	Колонка HLB	Водный раствор pH 3-3,5. Колонку конд.-ют метанолом	Метанол+0,1%-ный раствор аммиака	91-105	Стружки креветок (Shrimp Flakes), напитки	59
E102, E110, E120, E123, E127, E129, E133	Oasis HLB, колонка	Образец выпаривают, растворяют в воде и пропускают через колонку	2%-ный аммиака метаноле р-р в	91,5–111	вина	35

1	2	3	4	5	6	7
E110	Diaion HP 2MG, колонка; mc 0,5 г, высота колонки 15 см (сорбента 20 мм), ширина 1 см	pH 4 (ацетатный буфер)	Метанол	99-102	Порошки для напитков и кондитерские изделия	60
11 красителей, вкл. E102, E104, E110, E122, E123, E124, E127, E129, E132, E133	Strata-X-AW, (Strata-X, Strata-X-C, Strata-X-CW)	Сорбцию проводили из водной среды	Этанолом+10% раствор аммиака	75-114	Булочки, барбекю свинины, жареная утка	54
E104, E110	Sephadex DEAE A- 25 гель	pH 5 (ацетатный буфер), водно-этанольный раствор (10%), перемешивают; гелевые шарики собирают фильтрованием под вакуумом	Без десорбции	-	Безалкогольные напитки, фруктовый лед, мороженное	94
E102, E110, E124	Sephadex DEAE A-25 гель	pH 2	Без десорбции	-	Напитки, пищевой краситель, фруктовый лед, желе, мёд сладкий	93
E102, E110, E122, E129	Полимер, модифицированный наночастицами Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Фосфатный буфер (pH 4,0)	0,5%-ный раствор аммиака в метаноле (1:1)	90-109	Безалкогольные напитки	73
E123	Магнитные наночастицы железа, покрытые цетилтриметиламмония бромидом	pH 6, фосфатный буфер	метанол	> 95	Речная вода	61

1	2	3	4	5	6	7
5 красителей, вкл. E102, E110, E123	Молекулярный импрегнированный сорбент	pH 2, динамика	Метанол – p-p аммиака (9:1)	91-101	Сточные воды, безалкогольные напитки	87
E123, E124, E129, Судан I-IV, Параред, Судан красный G	Молекулярный импрегнированный сорбент	80%-ный метанольный p-p	50%-ный p-p метанола+2%-ный p-p аммиака	72-95	специи	88
E102, E104, E110	Наночастицы Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> , покрытые цетилтриметиламмония бромидом	Статика, pH 9, ЦТМАБ	Метанол+1%-ный p-p уксусной кислоты	80-102	соки, мороженное, десерты	62
E102, E110, E120, E133	Наночастицы оксида кремния, функционализированные диаминофрагментами; mc 18 мг	Напитки фильтруют через нейлоновый фильтр (0,45 мкм), дегазифицируют, разбавляют, подкисляют до pH 2,5, добавляют сорбент, ультразвуковая обработка, перемешивание, центрифугирование	Фосфатный буфер pH 7, ультразвуковая обработка, центрифугирование	82,7 -114,6	напитки	86
E102, E110, E120, E123, E127, E129, E133	Магнитный полимер на основе частиц Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , покрытые этилендиаминными группами	pH 3, 20 мг сорбента	2%-ный раствор аммиака в метаноле	94–103	Вина	35
E102, E110	Нейлоновый мембранный фильтр, пропитанный наночастицами Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мембранный фильтр кондиционируют метанолом и водой	0,2 M NaCl	86,9-124,0	Печенье, конфеты	89

1	2	3	4	5	6	7
8 красителей, вкл. E110, E123, E127, E129, E132, E133	Хитозан; m <sub>c</sub> 0,5 г	Статика, рН 6-7	метанол-гидроксид аммония-вода (7:2:1)	84-90	рыба	90
E102	Полимер $\beta$ -циклодекстрин эпихлорогидрин	Статика, рН 1	-	96-97	напитки	91
15 красителей, вкл. E102, E104, E110, E124, E129, E132, E133, E142	Целлюлоза; m <sub>c</sub> 20 г	Колонку промывают сульфатом аммония	Метанол-аммиак (95:5)	Нет данных	алкогольные напитки	38
E102, E104, E110, E122, E123, E124, E129, E131, E132, E133, E142, E143, E151	ДИАПАК-Амин	Нейтральная среда	разб. р-р аммиака	Нет данных	безалкогольные, слабоалкогольные и алкогольные напитки; кондитерские изделия	92
E 102	Многослойные углеродные нанотрубки	колонку промывают 10 мл фосфатного буфера рН 6	диметилсульфоксид	95-98	Порошки для напитков, соки, лекарства	85

свойства такого сорбента обеспечивают легкость его отделения путем наложения внешнего магнитного поля.

Тот же ион-парный реагент использовали для получения сорбента на основе частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  [56] с целью извлечения трех (ТАР, ХЖ, ЖЗ) красителей. Для проведения сорбции образцы соков или мороженого растворяют в воде, подщелачивают до pH 9 аммиаком, центрифугируют, и надосадочную жидкость отделяют. Для концентрирования аналита в склянку последовательно добавляют наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , ЦТМАБ и щелочной надосадочный раствор. Полученную суспензию встряхивают в течение 5 мин. Затем наночастицы отделяют с помощью сильного магнита. По истечении 5 мин суспензия становится прозрачной и супернатант удаляют. Десорбцию красителей с магнитных наночастиц проводят метанолом, содержащим 1%-ный р-р уксусной кислоты. Полученный метанольный раствор упаривают, перерастворяют в метаноле и определяют красители методом ВЭЖХ.

В работе [35] проведено сравнение сорбционной способности магнитного полимера на основе частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытых этилендиаминными группами, с полиамидным сорбентом и HLB SPE. Авторы установили, что красители (ТАР, ЖЗ, кармин, АМ, КР ОЧ, Бриллиантовый синий, Эритрозин) количественно извлекаются из вин магнитным сорбентом и HLB SPE. Однако более удобным для работы является магнитный сорбент, поскольку при его использовании процедура извлечения экспресснее и меньше расход растворителя.

Наносорбент (размер частиц 110 нм) на основе оксида кремния, функционализированного диаминными фрагментами, использовали для дисперсионной твердофазной микроэкстракции четырех красителей (ТАР, ЖЗ, Кармин, Бриллиантовый голубой) [86]. В дисперсионной твердофазной микроэкстракции извлечение красителя производится при добавлении небольшого количества сорбента (18 мг) в анализируемый раствор. После экстракции сорбент с красителем отделяют фильтрованием и проводят десорбцию аналита. Сорбцию красителей проводили при pH 2,5, десорбцию при pH 7 фосфатным буфером. Определение осуществляли методом капиллярного электрофореза. Авторами установлено, что ионная сила негативно влияет на сорбцию красителей.

Встречаются единичные работы, в которых получены и исследованы полимерные сорбенты с молекулярными отпечатками (табл. 1.7). Работа [87] посвящена использованию нового молекулярно-импринтированного сорбента для одновременной твердофазной экстракции пяти водорастворимых красителей из сточных вод и безалкогольных напитков. В качестве функционального мономера использовали 1-( $\alpha$ -метил-акрилат)-3-метилимидазолий бромид, темплатом был выбран Тартразин. Основной вклад в распознавание красителей вносят  $\pi$ - $\pi$ - и электростатические взаимодействия. Сорбцию красителей проводят при pH 2. В качестве десорбирующего агента используют смесь метанола с раствором аммиака (9:1). Данный сорбент показал более высокую селективность и эффективность по сравнению с анионообменником (SAX-SPE) и комбинациями анионообменных сорбентов (MAX-SPE). В работе [88] также используется молекулярно-импрегнированный сорбент, в котором 4-винилпиридин играет роль функционального мономера, а этиленгликольдиметакрилат — сшивающего агента. Сорбент использовали для извлечения водорастворимых и жирорастворимых красителей в спецях.

Имеется работа по использованию мембранных фильтров, интеркалированных наночастицами  $Al_2O_3$  для микро-твердофазной экстракции красителей [89]. Данный способ пробоподготовки используется для выделения ТАР и ЖЗ из конфет. Сорбцию на мембранный фильтр проводят из водной и водно-метанольной среды (1:1). Десорбируют красители 0,2 М раствором хлорида натрия. Полученный элюат упаривают в токе азота и сухой остаток растворяют в воде для проведения ВЭЖХ анализа.

В работе [90] используют хитозан для очистки 8 красителей от примесей из богатых протеином образцов, например из мясных продуктов. Предварительно красители экстрагируют из гомогенизированного образца смесью метанол—гидрат аммиака—вода (7:2:1), подвергают ультразвуковой обработке, центрифугируют, охлаждают, осаждают протеин. Полученный супернатант подкисляют до pH 6—7 и добавляют хитозан, перемешивают, центрифугируют и надосадочную жидкость удаляют. К осадку добавляют смесь метанол—раствор аммиака—вода (7:2:1) и снова перемешивают и центрифугируют. При необходимости десорбцию повторяют. Надосадочную жидкость собирают, упаривают, растворяют в метаноле

и проводят ВЭЖХ анализ. Следует отметить, что авторы изучили экстракцию красителей из богатых протеином образцов различными экстрагентами (этанол—раствор аммиака—вода (7:2:1), ацетонитрил, метанол, этилацетат, водный раствор аммиака).

Таким образом, можно заключить, что сорбцию используют для извлечения, концентрирования и очистки красителей из широкого круга продуктов. Для выделения применяют различные по природе сорбенты. Однако, в имеющихся работах нет систематического изучения, большинство работ носит прикладной характер, а некоторые данные противоречат друг другу. Поэтому исследование сорбции красителей на различных сорбентах представляется актуальным.

### 1.2.2. Экстракционные методы

Пищевые красители являются гидрофильными органическими соединениями, поэтому они не могут эффективно экстрагироваться неполярными органическими растворителями. Как правило, жидкостная экстракция красителей осуществляется гидрофильными органическими растворителями, в которых расслаивание системы происходит в результате введения в водную пробу больших количеств нейтральных солей — высаливателей или за счет снижения температуры водно-органического раствора. Высаливатели должны минимально растворяться в органическом растворителе и обладать высокими гидратными числами.

Красители извлекают также с помощью мицеллярной экстракции или, как ее называют, экстракция на основе точки помутнения (*cloud point extraction*), которую можно рассматривать как один из видов гомогенной экстракции. В этом случае качестве экстрагентов используют поверхностно-активные вещества (ПАВ).

#### ***Гомогенная экстракция или экстракция гидрофильными растворителями.***

Работы по применению гомогенной экстракции для извлечения красителей из пищевых продуктов немногочисленны, в основном экстракция изучена на модельных растворах (*приложение*, табл. 1). Экстракция сульфазокрасителей гидрофильными растворителями (ТАР, ЖЗ, АЗР, П-4R, КР ОЧ) изучена в основном в работах профессора Коренмана Я.И. и соавторов [95-101]. Процедура проведения экстракции следующая: к раствору красителя добавляют высаливатель, в полученную раствор вводят гидрофильный растворитель или водный раствор

полимера и проводят экстракцию при встряхивании на вибросмесители или центрифугировании в случае раствора полимера. После расслаивания системы (2-3 мин) экстракт отделяют и измеряют оптическую плотность органической фазы.

Эффективность распределения моноазокрасителей в системах гидрофильный растворитель – водный раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые комплексы – сольваты, гидрато-сольваты, ионные ассоциаты. Присутствие воды в равновесных фазах обуславливает протекание конкурирующих процессов сольватации и гидратации красителей и высаливателя [95]. Сольватация красителей объясняется образованием водородных связей между ОН-группами красителей и свободными электронными парами атома кислорода ацетона (1,4-диоксана), или атомами водорода ОН-групп (спирты). В качестве высаливателя как наиболее эффективный был выбран сульфат аммония [96], поскольку данный электролит обладает высокой энергией гидратации и химически инертен по отношению к красителям. Экстракция красителей изучена на примере модельных растворов (*приложение, табл. 1*) чистыми растворителями (ацетоном, изопропиловым спиртом, 1,4-диоксаном, изобутиловым спиртом, этилацетатом, ацетонитрил) [95, 98, 99, 101, 102], смесями растворителей при различных соотношениях [99, 101], гидрофильными полимерами [95, 96, 103] и с добавлением ПАВ [97, 100]. Степень извлечения красителей в этих системах составляет 87-99 %.

Механизм межфазового распределения красителей во многом обусловлен природой экстрагента (*приложение, табл. 1*). В системах с более полярными растворителями (ацетон) по сравнению с 1,4 - диоксаном достигаются более высокие коэффициенты распределения и концентрирования. Распределение красителей между ацетоном и солевым раствором возможно с образованием ассоциатов, в том числе с участием «мостиков» воды. Экстракция красителей спиртами менее эффективна, чем кетонами. Спирты относятся к ассоциированным растворителям, однако в системах спирт – вода происходит ослабление энергии водородных связей между молекулами спирта. При экстракции красителей смесями растворителей достигают более высоких коэффициентов распределения [95, 99] так, например, если при экстракции ЖЗ ацетоном коэффициент

распределения равен 1050, то в смеси с изопропиловым спиртом 1680. Экстракционные характеристики красителей независимо от природы растворителя возрастают в ряду E102<E124<E110<E129<E122, что соответствует снижению гидрофильности аналитов [95, 96, 100, 101].

Уменьшение соотношения вода-органический растворитель в экстракционной системе приводит к снижению коэффициента распределения в 2-3 раза. Например, как видно из табл. 1 (*приложения*) при экстракции Желтого заката ацетоном в соотношении вода-органический растворитель 20 к 3 коэффициент распределения составляет всего 327, в то время как при соотношении 10 к 1 достигает 1050. На основании полученных данных в качестве лучшего экстрагента была выбрана эквимольная смесь ацетон-изопропиловый спирт. Полученный прием был применен для идентификации красителей методом ТСХ в киселях [101].

В работе [104] для извлечения красителей из безалкогольных напитков применили смесь ацетона и 2-пропанола (60:40) с добавлением сульфата аммония (43%). Идентификацию красителей проводили методом ТСХ.

В качестве экстрагентов для извлечения красителей применены также водорастворимых полимеры: поли-N-виниламиды, поли-N-винилкапролактам (ПВК), поли-N-винилпиролidon (ПВП), полиэтиленгликоли (ПЭГ) с различной молекулярной массой [95, 96]. Установлено, что ПЭГ наиболее эффективны для извлечения таких красителей, как АЗР и КР ОЧ, что связано с образованием комплексных соединений ПЭГ с красителями. Комплексообразование обусловлено гидрофобными взаимодействиями этиленовых групп ПЭГ с ароматическими кольцами красителя, а также с образованием водородных связей между кислородом полимера и ОН – группами красителя. Для извлечения ТАР и П-4R, по мнению авторов, лучше использовать ПВП, поскольку молекулы ПВП и красителей сильно гидратированы [95]. Авторами установлено, что наиболее гидрофильный краситель (ТАР) извлекается в меньшей степени, чем наиболее гидрофобный (АЗР) (*приложения*, табл. 1). Однако практического применения данные полимеры не получили, что возможно связано с высокой взаимной растворимостью фаз и изменением соотношения объемов водной и органической фаз после экстракции, например, ПВП до экстракции 10:1, после 40:1.

Следует обратить внимание на работы [97, 100], в которых для повышения эффективности извлечения трех красителей (ЖЗ, АЗР, П-4R) экстракцию проводят с добавлением катионного ПАВ. Экстракцию красителей проводили эквимолярной смесью ацетон-диацетоновый спирт с добавлением хлорида N-цетилпиридиния, кристаллического сульфата аммония. Присутствие хлорида N-цетилпиридиния, по мнению авторов, обуславливает образование ионных ассоциатов с сульфогруппами красителей, которые более гидрофобны и, как следствие, легче извлекаются. Установлено, что при добавлении ПАВ коэффициент распределения увеличивается в два раза (*приложение*, табл. 2). Данный способ извлечения применен для определения красителей в пищевых продуктах (напитки, кондитерские изделия, йогурты) методом бумажной хроматографии.

Найдена единственная работа, в которой проверена полнота извлечения красителя (ЖЗ) из сточных вод, порошков желе и порошки для напитков [105]. Экстракцию проводили ацетонитрилом в присутствии сульфата аммония (рН 7).

Гомогенный способ извлечения анионных красителей органическими растворителями мало разработан, предполагает работу с токсичными органическими растворителями и нашел применения только для ограниченного круга продуктов питания, в основном продуктов, которые легко растворяются в воде (напитки, кисели, кондитерские изделия, йогурты) (*приложение*, табл. 2). Работ по использованию данного способа для более сложных матриц нами не найдено.

**Мицеллярная экстракция.** Имеются единичные работы по извлечению красителей методом мицеллярной экстракции «в точке помутнения» с помощью неионных ПАВ. При нагревании ПАВ до определенной температуры начинается процесс фазового разделения, характеризующийся «точкой помутнения», при этом происходит разделение на две фазы: водную, содержащую ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования и мицеллярную, обогащенную ПАВ.

В мицеллярной экстракции используются как индивидуальные неионные ПАВ [106-108, 102], так и катионные ПАВ [109, 110, 111] в присутствии высаливателей [106, 109, 110, 108, 112] и без них [107, 102]. В табл. 3 (*приложение*) обобщены сведения об эстрагентах, условиях проведения экстракции, пищевых продуктов, содержащих синтетические красители.

Процедура проведения мицеллярной экстракции следующая: к аликвоте анализируемого раствора добавляют высаливатель, ПАВ или смесь ПАВ, смесь перемешивают, термостатируют, охлаждают, отделяют фазы и проводят дальнейшее определение красителей в мицеллярной фазе методами спектрофотометрии или ТСХ.

Мицеллярная экстракция с добавлением неионного ПАВ ОП-10 (полиоксиэтилированный алкилфенол) использована для извлечения ЖЗ из безалкогольного напитка в работе [106]. Данный ПАВ является универсальным экстрагентом, способным концентрировать гидрофильные и гидрофобные, заряженные и нейтральные аналиты. Степень извлечения красителя составило 99%. Проверку правильности проведена методом «введено-найдено».

Интерес представляют работы Н. Поурреза и соавторов [109, 110, 108] по извлечению красителей различными ПАВ из безалкогольных напитков, желе, конфет, пастилы. В работах проводятся данные по систематическому изучению влияние различных параметров на экстракцию красителей (рН, температуры, времени, концентрация электролита, концентрация ПАВ, мешающее влияние некоторых металлов). Так в работе [109] экстракцию АМ из напитков и растворенных образцов желе проводят в присутствии катионного (тетрабутиламмония гидросульфат) и неионного ПАВ (Тритон X-100) при рН 4,5 с добавлением сульфата натрия [109]. Степень извлечения составила от 93 до 101%.

Извлечение КР ОЧ проводят с использованием катионного ПАВ (бромиды цетилтриметиламмония) и двух неионных ПАВ (Тритона X-114, Тритона X-100) при рН 2,5 с добавлением хлорида калия [110]. В оптимальных условиях проводят экстракцию красителя из конфет, напитков, пастилы и желе. Правильность, полученных результатов, проверена методом «введено-найдено». Степень извлечения составила от 94 до 106 %.

В работе [108] проводят одновременную экстракцию АЗР и Синего блестящего с последующим определением методом спектрофотометрии. Экстракцию красителей проводят из аликвоты растворенных продуктов (желе, конфеты) неионным ПАВ (Тритон (X-100)) при рН 5 с добавлением хлорида натрия.

В работе [112] разработан новый мицеллярный метод определения для концентрирования ЖЗ из безалкогольных напитков, конфет, желатина. К аликвоте образца добавляют все компоненты (Тритон X-100, триоктиламин, соляную кислоту и сульфат натрия), Метод основан на экстракции в точке помутнения ионного ассоциата ЖЗ и триоктиламина в смеси соляная кислота-Тритон X-100. По мнению авторов, в фазе ПАВ ЖЗ образуется гидрофобный ионный ассоциат красителя с триоктиламином.

В отличие от предыдущих работ в работах [107, 102] экстракцию красителей (АЗР, Е151) проводят без добавления высаливателя при нагревании до 80 °С [107] и 28 °С [102]. Разделение фаз проводили после охлаждения до комнатной температуры. Извлечение красителей проводили из модельных растворов [107] и водопроводной, речной, минеральной воды [102].

Намного реже в литературе встречаются работы с использованием экстракции ионных ассоциатов красителей в неполярные и малополярные органические растворители, например, в толуол [113] и бутанол [114]. В качестве ПАВ используют хлорид триоктилметиламмония (рН 4,6) [113] и бромид октадецилтриметиламмония (рН 5,6) [114]. Извлекают анионные пищевые красители из напитков или продуктов, которые растворяются в воде (концентраты порошков, желатиновые десерты).

В последнее время начали появляться работы по использованию ионных жидкостей для извлечения анионных красителей [115-117]. В качестве экстрагента используют 1-октил-3-метилимидазолия тетрафторборат [115] или 1-бутил-3-метилимидазолия бромид [116, 117], которые применены для экстракции ТАР, АМ, ЖЗ, КР ОЧ, П-4R, Эритрозин, Бриллиантовый синий из напитков, сахар- и желатин содержащих конфет. Рассчитаны степени извлечения красителей из данных матриц, которое больше 95%.

Таким образом, можно заключить, что мицеллярная экстракция, как и гомогенная экстракция применяется только к узкому кругу пищевых продуктов, имеющих достаточно легкую матрицу.

### **1.3. Методы определения красителей**

Каждая аналитическая процедура состоит из нескольких стадий и конечной стадией является определение анализируемых соединений. Спектр методов для определения красителей после соответствующей пробоподготовки достаточно широк. В основном используют хроматографические, электрохимические методы, капиллярный электрофорез и более простой спектрофотометрический метод. Основные методы определения азокрасителей представлены в работе [118]. Некоторые спектрофотометрические и хроматографические методы определения растворимых и нерастворимых пищевых красителей рассмотрены в работах [119] и [120] соответственно.

#### **1.3.1. Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии**

Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии не требуют дорогой аппаратуры и являются достаточно простыми в исполнении. Определению красителей не мешают вещества, не имеющие полосы поглощения в видимой области, но возникает проблема определения одних красителей в присутствии других. Поскольку спектры поглощения красителей накладываются, для их определения красителей в смесях необходимо проводить дополнительную математическую обработку. Для этой цели применяют метод Фирордта, производную спектрофотометрию или хемометрические методы. В табл. 4 (*приложение*) представлены некоторые спектрофотометрические методы определения смесей красителей в продуктах питания.

Использование спектрофотометрического метода предполагает получение истинного раствора. Как правило, объектами анализа являются достаточно простые с точки зрения пробоподготовки вещества, для которых определение красителей можно проводить напрямую после растворения анализируемых образцов и последующей фильтрации при необходимости [113, 121-130]. В более сложных объектах (косметические продукты, заварные крема, желатины и т.д.) после растворения образца применяют экстракцию красителей в органическую фазу [129, 113] или проводят определение красителей после сорбции и последующей десорбции с сорбентов [21, 22, 131]. При этом определение красителей проводят не

только в водной среде [121, 122, 124-126, 128-130, 132, 133], но и в органической (смесь метанол-аммиак, этанол, толуол и т.д.) [21, 113, 123, 127].

Для анализа двухкомпонентной смеси красителей [121, 126] применяют метод Фирордта, основанный на измерении поглощения при выбранных длинах волн и решении системы линейных уравнений относительно концентраций компонентов, полученных с применением закона Ламберта-Бугера-Бера при двух длинах волн. Таким образом определены в смесях пищевые красители ТАР и П-4R [121] и ИНД и П-4R [126].

Широко используются производные спектрофотометрические методы для определения красителей в смесях. В методе определяют производные от оптической плотности по длине волны и получают соответствующие спектральные кривые в координатах производная оптической плотности (ось ординат) – длина волны (ось абсцисс).

В основном используют производные первого [21, 51, 113, 123-127, 131, 132,], второго порядка [122, 125, 130] или отношение производных спектров [121, 127, 128, 129, 133], а также производные двойного отношения спектров [133]. Основная масса работ посвящена определению бинарных смесей [21, 113, 121-129, 131, 132] и несколько тройных смесей красителей [130, 133]. Измерение сигнала проводят в основном в точке длины волны нулевого пересечения.

Так в работе [21] определены ТАР и ЖЗ с использованием первой производной и измерением сигнала на длине волны нулевого пересечения. Тартразин имеет максимум поглощения при 481 нм, а величина первой производной оптического поглощения ЖЗ при данной длине волны близка к нулю. Аналогично, ЖЗ можно определять при 531,5 нм, когда величина оптического поглощения ТАР равна нулю. Таким образом, эти красители могут быть определены в смесях при совместном присутствии. Определение красителей проводили в желатиновых порошках и порошках для напитков после сорбции на ППУ и последующей десорбции.

В работе [130] продемонстрирована возможность одновременное определения смеси трех красителей (ТАР, ХЖ, Синий патентованный V) с измерением при длине волны нулевого пересечения во вторых производных спектра. Установлено, что при использовании данного метода хорошо

определяются ХЖ и Синий патентованный V, а при определении ТАР ошибка превышает 10%.

В некоторых случаях спектры первой и второй производной смесей красителей перекрываются так, что невозможно применить все вышеперечисленные методы. Тогда применяют хемометрические алгоритмы с использованием многомерной калибровки компонентов. Для получения достоверных результатов таким методом необходимо проводить анализ спектров большого количества различных смесей, полученных при различных соотношениях одних и тех же красителей. Для анализа 2-х и более красителей применяют классический метод наименьших квадратов (CLS) [133, 134], проекции на латентные структуры (PLS -1, PLS-2) [32, 92, 94, 123, 130, 134-136], регрессия на главные компоненты (PCR) [32, 130, 133-135] и в последние годы «H-point» стандартный метод добавок (HPSAM) [111, 137, 138], многофакторный метод калибровки HLA/GO [139] и многомерный разрешение кривой методом чередующихся наименьших квадратов (MCR-ALS) [140].

Относительно простой математический метод обработки данных применен в работе [18]. Для идентификации 13 красителей применили линейный регрессионный анализ в двух-четырёх компонентных смесях. Определение красителей в продуктах питания (напитки, сладости, желе, ликеры, желатиновые десерты и др.) проводят после извлечения красителей белой шерстью и дальнейшей десорбции.

Имеются работы, в которых перед определением проводят дериватизацию [32, 141, 142]. Хотя в этих работах и используется спектральный метод контроля, но основаны они на кинетическом методе анализа. При обработке кинетических спектрофотометрических данных применяют также алгоритмы MCR-ALS [142] ITTFA [32], U-PCA-RBL [142] и PC-RBF-ANN [32].

Так, в работе [32] проводят одновременное определения пяти красителей (ТАР, ЖЗ, АМ, П-4R, СБ) в напитках и желе после их сорбции и десорбции с сорбентов кинетическим спектрофотометрическим методом с использованием хемометрических алгоритмов (ITTFA, PCR, PLS, PC-RBF-ANN). Данный метод основан на восстановлении железа (III) красителями до железа (II), который в свою очередь вступает в реакцию с гексацианоферрат-ионом с образованием

окрашенного комплекса (берлинской лазури). Поскольку скорость образования комплекса зависит от начальной концентрации и природы красителя, можно определять данные красители в растворах. Установлено, что при использовании алгоритма ITTFA результаты неудовлетворительные, лучший результат получен при использовании модели PC-RBF-ANN с WPT. Данная модель применена для анализа реальных образцов. Полученные результаты сравнены с ВЭЖХ методом и отклонение составило всего 3-4%.

В работе [143] проводят одновременное определение трех красителей (ТАР, КР ОЧ, ЖЗ) в порошках для напитков, используя комбинацию данных спектров поглощения матриц при различной кислотности и многомерную обработку сгенерированных данных второго порядка с помощью алгоритмов BLLS/RBL и PARAFAC. Алгоритм BLLS/RBL применен и в работе [144] для определения ЖЗ и E129 (КР ОЧ) в конфетах и безалкогольных напитках.

Новый методом определения ТАР представлен в работе [141]. Метод основан на каталитическом действии наночастиц серебра на реакцию окисления ТАР йодидом калия в ацетатно-буферном растворе. Пределы обнаружения ТАР составляет 0,3 нг/мл. Диапазон линейности градуировочной зависимости составляет 0,7 - 360 нг/мл. Метод применен для определения красителей в порошках для желатина, сладостях и сиропах.

Имеются единичные работы по твердофазной спектроскопии [51, 92, 94]. Определение проводят как 2-х [51, 94], так и 3-х [92] красителей при совместном присутствии с использованием методов первой производной спектров [51] и хемометрического алгоритма PLS [92, 94]. Использование данного метода основано на измерение поглощения окрашенного сорбента (гели). Однако, в данном случае не все сорбенты подходят для этого метода. Процедура измерения технологически сложно осуществима из-за необходимости использования кювет размером в 1 мм.

Поиск новых простых и недорогих способов определения красителей привел к появлению фотоакустических методов [22, 145], методов с использованием диффузного отражения [13] и портативных многоцветных светодиодов на основе фотоколориметрии [14].

В работе [13] для анализа бинарных и тройных смесей используют портативный диффузный рефлектометр с пятью эмиссионными диодами. Метод применен для определения 5 красителей (ТАР, ХЖ, ЖЗ, АЗР, СБ) как в отдельности, так и в 2-х или 3-х компонентной смеси. Однако использование данного устройства предполагает работу в узком диапазоне длин волн, из-за ограничений, связанных с используемым источником света в этом устройстве.

В последующей своей работе [14] авторы для определения тех же красителей используют портативный фотоколориметр с двумя лучами. Метод основан на различие отношений поглощения при максимальных оптических плотностях двух или трех соединений. Фотометр способен выполнять измерение поглощения при одной или трех длинах волн последовательно для одновременного анализа бинарных или тройных смесей на основе различия коэффициентов поглощения при 2-х или 3-х длинах волнах.

Фотоакустический метод применен в работах [22, 145] для определения красителей, который является своего рода абсорбционной спектроскопией. Метод основан на измерение фотоакустических спектров красителей в фазе сорбента и дальнейшее их определение в максимумах пиков. Фотоакустический сигнал является результатом оптического поглощения и зависит от коэффициента оптического поглощения. Метод применен для анализа одного красителя (ЖЗ) в мультивитаминных таблетках [145] и бинарных смесей (ТАР, ЖЗ, СБ) в порошках для желатиновых десертов и напитков [22]. В работе [22] в качестве сорбента используют ППУ, а в работе [145] градуировку и определение красителя проводят непосредственно в порошковых таблетках.

### **1.3.2. Хроматографические методы**

Широко распространёнными методами определения синтетических красителей являются хроматографические методы, такие как обращено-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ), ион-парная ВЭЖХ и ультра высокоэффективная жидкостная хроматография (УВЭЖХ). Разработаны и практически реализованы процессы выделения и разделения синтетических красителей методом тонкослойная хроматография (ТСХ). В данном разделе рассмотрены основные хроматографические методы определения красителей

начиная с 2000 года. Результаты литературного обзора представлены в табл. 5 (*приложение*).

Как правило, методом ВЭЖХ определяют большое количество красителей, вплоть до 40 красителей [28, 58]. В качестве неподвижной фазы в основном используют неполярный сорбент ХМК-С18 или ХМК-С8. Для решения конкретной задачи выбор в основном сводится к подбору состава подвижной фазы. В качестве подвижных фаз используют смеси метанола, ацетонитрила и раствор ацетата аммония или формиата аммония, необходимый для поддержания рН. Примеры использования ВЭЖХ для анализа различных пищевых продуктов, а также состав подвижной фазы, условия детектирования и диапазон линейности определяемых красителей представлены в *приложение* табл. 5.

Хотелось бы отметить, что при определении красителей хроматографическим методом в отличие от спектрофотометрического стадия пробоподготовки более длительна и сложна. Так, пробоподготовка для твердых образцов включает растворение образца, гомогенизацию, центрифугирование, сорбцию и десорбцию с сорбента или экстракцию красителей, фильтрацию, упаривание и растворение в соответствующем растворителе.

В подавляющем большинстве случаев для определения красителей методом ВЭЖХ используется *обращенно-фазный* вариант [25, 27-29, 31, 34, 54, 55, 58, 62, 86, 89, 115, 117, 146-159], что связано с большими возможностями этого метода при применении градиентного элюирования для разделения многокомпонентных смесей красителей.

Имеется небольшое количество работ с *ион-парной ВЭЖХ* [87, 161-164]. Добавление в подвижную фазу ион-парного реагента позволяет значительно усилить удерживание красителей, молекулы которых содержат сильнокислотные группы. В качестве ион-парных реагентов используют: дигидрофосфат тетрабутиламмония [161], триэтиламин [162], бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) [163], хлорид додецилтриметиламмония [87], бромид 1-гексадецилтриметиламмония [164].

Менее многочисленны работы по *мицеллярной ВЭЖХ* [24, 33, 165]. В данном случае в подвижную фазу добавляют неионный ПАВ — Тритон X-100.

В последние годы для разделения и определения красителей начали применять метод *УВЭЖХ* [46, 56, 59, 166-169]. Отличие от метода *ВЭЖХ* в том, что в качестве неподвижной фазы используют сорбент с маленьким диаметром зерна и большое давление. При использовании данного метода общее время анализа не превышает 15 мин.

Для детектирования красителей наиболее широко используют спектрофотометрические детекторы ультрафиолетовой-видимой области (*UV-vis*) [24, 33, 62, 89, 115, 117, 146, 150, 161], диодно-матричные (*DAD*) [27, 29, 31, 34, 54, 86, 87, 147-149, 152, 153, 155, 159, 163-165] и фотодиодные детекторы (*PDA*) [28, 148, 151-158, 162, 165, 166]. В последние годы интерес проявляют к масс-спектрометрическим детекторам (*MS*) [56], масс-спектрометрический с электрораспылением (*ES-MS*) [162], tandemные масс-спектрометрические (*MS/MS*) [55, 59, 155, 167-169], масс-спектроскопий детектор с электроспрей-ионизацией (*DAD-ESI-MS*) [154], tandemный масс-спектроскопий детектор с ионизацией электрораспылением (*ESI-MS/MS*) [54, 58] и масс-спектроскопический детектор ионных ловушек-времяпролетный *DAD-IT-TOF/MS* [25].

Для обнаружения красителей широко используется метод *ТСХ* [37, 38, 45, 47, 91, 99, 101, 132, 170-172], поскольку он экспрессный и не требует сложной и дорогой аппаратуры. В качестве неподвижной фазы используют силикагелевые и полиамидные пластины. В настоящее время возможности метода увеличиваются с появлением различных детектирующих устройств, с помощью которых можно не только обнаруживать, но и определять красители [37, 45, 99, 170-172].

В работе [171] предлагается использовать специальное устройство *HP ScanJet*, с помощью которого пятно красителя может быть отсканировано, а полученное изображение обработано с помощью специальных программ. После получения фотографии каждый цветовой оттенок раскладывают по составляющим аддитивной модели *RGB*, получая таким образом хроматограмму, где величина пика зависит от интенсивности цвета. Так были определены в смеси три красителя *ЖЗ*, *ТАР* и *АЗР*.

В работе [172] для обнаружения и определения красителей применяют денситометрию, получают денситограмму – кривую изменения оптической

плотности. Выбирается несколько длин волн, соответствующих максимумам поглощения красителей, и при каждой длине волны снимается денситограмма. Поскольку величина пика пропорциональна концентрации красителя в исходном образце, строят градуировочную зависимость для определения красителей. Так могут быть определены в смеси красители ХЖ, ЖЗ, ТАР, АЗР, АМ, КР ОЧ, Бриллиантовый Голубой, ИНД, П-4R.

### 1.3.3. Другие методы

**Капиллярный электрофорез.** Красители в смесях определяют двумя вариантами капиллярного электрофореза: капиллярный зонный электрофорез [30, 36, 85, 173-178] и мицеллярная электрокинетическая хроматография [42, 179-181]. Данный метод основан на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. Микрообъем анализируемого раствора вводят в капилляр, предварительно заполненный подходящим буфером – электролитом. После подачи к концам капилляра высокого напряжения (до 30 кВ), компоненты смеси начинают двигаться по капилляру с разной скоростью, зависящей в первую очередь от заряда и массы (точнее – величины ионного радиуса) и, соответственно, в разное время достигают зоны детектирования. Совместно с красителями могут быть определены подсластители (аспартам, сахарин) и консерванты (бензойная кислота) [180].

Методом капиллярного электрофореза могут быть определены красители в алкогольных, безалкогольных и молочных напитках, в мороженом и в кондитерских изделиях. Для разделения красителей используют различные буферные растворы: фосфатный [85, 173, 175, 179], боратный [30, 36, 42, 178, 181], карбонатный [177, 180], фосфатно-боратный [174]. В некоторых работах капиллярный электрофорез проводят в присутствии  $\beta$ -циклодекстрина [30, 36, 85]. Для создания мицеллярной фазы добавляют додецилсульфат натрия [42, 181, 182], дезоксихолат натрия [42], 3-[(3-хлораминодопропил)-диметиламино]-1-пропансульфонат [42], Бридж 35 [181] и ацетонитрил [181].

**Электрохимические методы.** Пищевые красители содержат электроактивные группы, например, диазогруппы, которые могут быть обратимо

окислены или восстановлены. Величина потенциала окисления/восстановления является индивидуальной для каждого красителя и они могут быть обнаружены и определены в смесях. Среди электрохимических методов определения красителей описаны методы *дифференциально-импульсной полярографии* [182-184], *вольтамперометрии* [185-193] и *потенциометрии* [194-196].

Рассмотрим отдельный пример. Например, ТАР можно определять в присутствии П-4Р с помощью дифференциальной импульсной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде, причем глюкоза, сахароза и аскорбиновая кислота не мешают определению. На электроде происходит восстановление диазогруппы. Диапазон определяемых концентраций – 5 мкг/л-200 мкг/л [185].

Наряду с ртутным электродом [182-184] используют стеклоуглеродные электроды, модифицированные различными материалами: многослойными углеродными нанотрубками [186, 187, 188], ацетиленовой сажей [185], графеном и полимером с полимерными отпечатками ЖЗ [193], графеном и фосфорновольфрамовой кислотой [190]; угольно-пастовый электрод, модифицированный: наночастицами золота [189], графеном и мезопористым TiO<sub>2</sub> [20], микроволокнами оксида алюминия [192]; алмазные электроды, легированные бором [191].

Электрохимическими методами определяют до 4-х красителей при совместном присутствии. Определение проводят в основном в напитках и конфетах.

\* \* \*

Анализ публикаций показывает, что для определения синтетических пищевых красителей используют различные физико-химические методы. В основном для разделения и определения многокомпонентных смесей красителей используют хроматографические методы. Образцы, содержащие до 4-х красителей можно определять спектрофотометрическими методами с хемометрической обработкой данных или используя производные спектрофотометрические методы. Появились работы по определению красителей с помощью электрохимических методов. Однако, несмотря на огромное количество существующих подходов и методов по определению красителей, использование их предполагает необходимость

дорогостоящего оборудования, длительность проведения анализов и использование их в рутинных анализах не оправдано. В связи с этим является актуальным разработка достаточно простых и дешевых способов определения красителей.

Кроме того, анализ данных литературы свидетельствует о значительном интересе к проблеме извлечения синтетических анионных пищевых красителей. Наличие существенного числа публикаций последних лет говорит о том, что этот интерес не ослабевает и в настоящее время. Сорбционное извлечение красителей в основном проводят из водных растворов, гораздо реже из водно-органических. Стадии сорбционного извлечения предшествует растворение пищевых продуктов в воде или экстракция органическими растворителями из твердых образцов, таких как мясо, рыба, икра. Предложен широкий ассортимент различных по природе сорбентов как неорганических, так и органополимерных, большинство из которых содержит анионообменные центры. В связи с бурным развитием в области синтеза новых сорбционных материалов, в том числе и с привлечением нанотехнологий, предлагаются оригинальные варианты извлечения красителей с применением этих сорбентов. Так, например, в этом отношении исследованы органополимерные сорбенты с высокоразвитой поверхностью, дополнительно функционализированные различными анионообменными группами, применение которых позволяет эффективно в динамическом режиме проводить сорбционное извлечение красителей из различных матриц.

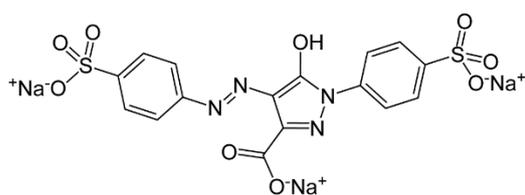
Богатый фактический материал, накопленный в сфере сорбции красителей, позволил в значительной мере сузить круг проблем, связанных с определением синтетических анионных пищевых красителей в реальных объектах. Вместе с тем, существует ряд вопросов, все еще требующих внимания. К ним можно отнести наличие матричных эффектов при анализе сложных по составу объектов, значительное влияние солевого состава на эффективность извлечения представителей красителей, содержащих большое число диссоциирующих групп, баланс между требуемой степенью извлечения аналитов, доступностью и стоимостью сорбента, а также простотой реализации анализа. Поэтому представляется актуальным систематическое изучение сорбции красителей на различных по природе сорбентах.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

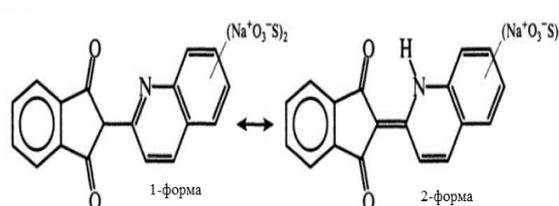
## Глава 2. Оборудование, материалы, техника эксперимента

### 2.1. Реагенты и аппаратура

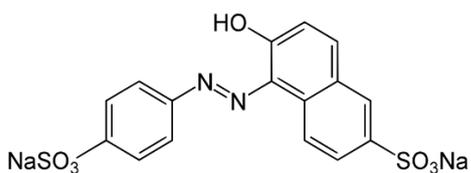
В работе были использованы следующие красители: Тартразин (*Sigma-ALDRICH*,  $\geq 85\%$ ), Желтый «солнечный закат» FCF (*Sigma-ALDRICH*,  $\geq 90\%$ ), Понсо 4R (*Sigma-ALDRICH*,  $\geq 75\%$ ), Зеленый прочный FCF (*Sigma-ALDRICH*,  $\geq 85\%$ ), Хинолиновый желтый WS (*Acros organic*,  $\geq 95\%$ ). Структурные формулы красителей представлены на рис. 2.1. Исходные растворы красителей (1,0 г/л) приготовлены по методике ГОСТа Р 52470 – 2005. Рабочие растворы (0,1 г/л) готовили разбавлением исходного раствора в воде.



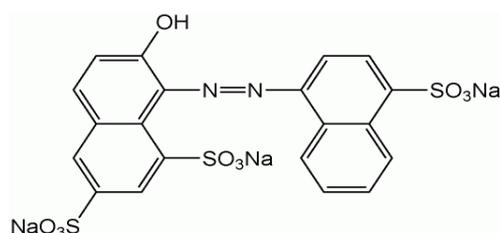
Тартразин



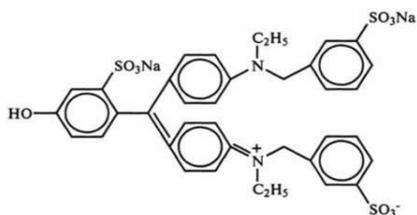
Хинолиновый желтый



Желтый «солнечный закат» FCF



Понсо 4R



Зеленый прочный FCF

Рис. 2.1. Структурные формулы изученных красителей.

Кроме того, в работе использовали соляную кислоту (х.ч.), раствор гидроксида натрия (ч.д.а), азотную кислоту (х.ч.), фосфорную кислоту (ч.д.а.), гидрофосфат калия (ч.д.а), дигидрофосфат калия (ч.д.а.), хлорид натрия (х.ч.), этиловый спирт (х.ч.), цетилтриметиламмония бромид (ЦТМАБ) (х.ч.), раствор аммиака (ч.д.а), ацетонитрил (х.ч.), лимонную кислоту (ч.д.а), сахарозу (ч.д.а).

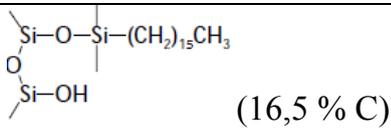
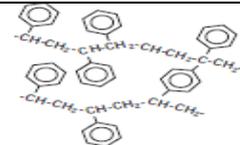
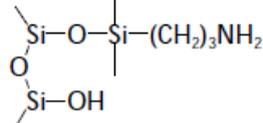
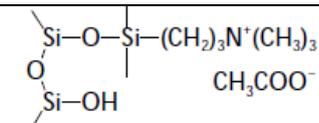
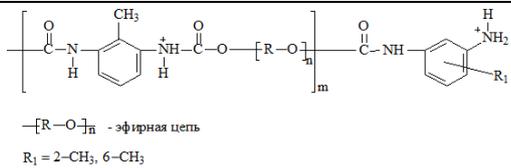
Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия). Молекулярные спектры поглощения красителей регистрировали на спектрофотометре СФ-103 (Аквилон, Россия) в стеклянных кюветах длиной 1 см. Пробирки встряхивали на механическом вибросмесителе ЭКРОС-6500 (Санкт-Петербург, Россия). Для измерения рН растворов использовали рН-метр «Эксперт рН» (Россия) со стеклянным электродом, спектры диффузного отражения снимали на мини-спектрофотометре Eye-One Pro X-Rite (GretagMacbeth, Швейцария), который предложен в качестве эффективной альтернативы спектрометру диффузного отражения [197, 198]. При проведении сорбции в динамическом режиме использовали водоструйный насос Манифолд № 017 (Аквилон, Россия) и перистальтический насос 2115 MULTIPEREX PUMP (LKB BROMMA). Для взвешивания навесок использовали аналитические весы («Voyager», OHAUS, Швейцария) с точностью взвешивания  $\pm 0,0001$  г.

## 2.2. Методика эксперимента

**Подготовка сорбентов.** В качестве сорбентов использовали Диасорб-130-С16 (ЗАО «БиоХимМак СТ»), сверхсшитый полистирол (ЗАО «БиоХимМак СТ»), кремнезем марки КСК-Г (ЗАО «БиоХимМак СТ»),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  («Merck», Германия, х.ч), Диасорб-100-Амин (ЗАО «БиоХимМак СТ»), ISOLUTE PE-AH – кремнезем, модифицированный группами четвертичного аммониевого основания (ацетат-противоион) («Biotage», ЕС), а также ППУ, на основе простых эфиров. Структура сорбентов и некоторые физико-химические параметры изученных сорбентов представлены в табл. 2.1. Физико-химические параметры сорбентов представлены сообразно данным производителей, за исключением  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ППУ, для которых

удельная поверхность была измерена методом БЭТ. ППУ использовали в виде таблеток, которые выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера.

**Таблица 2.1.** Перечень и некоторые физико-химические свойства изученных сорбентов

Сорбент	Структурная формула	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм	Размер пор, нм
Диасорб-130-С16 (ХМК-С16)		250	40-160	13
Сверхсшитый полистирол (ССПС)		800- 1000	75-125	100; 1
Кремнезем марки КСК-Г	SiO <sub>2</sub>	250	40-160	13
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138	63-200	8
Диасорб-100-Амин (ХМК-NH <sub>2</sub> )		250	63-200	10
ISOLUTE PE-AX (ХМК-ЧАО)		500	50	6
Пенополиуретан (ППУ)	 <p>—[R—O]<sub>n</sub>— эфирная цепь R<sub>1</sub> = 2-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub></p>	0,3	-	-

Для отделения пыли и примеси алюминатов оксид алюминия седиментировали из 0,01 М раствора HNO<sub>3</sub>. Время осаждения составляло 1 час. Операцию повторяли несколько раз, промывая сорбент дистиллированной водой, до прозрачности и нейтральной среды надосадочной жидкости. Сорбент

отфильтровывали на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. ХМК-С16 кондиционировали небольшим количеством этанола перед внесением его в раствор. Кремнезём КСК-Г обрабатывали 20,0 мл 0,1 М HCl и промывали водой до нейтральной среды.

**Методика проведения сорбции красителей в статическом режиме.** В градуированные пробирки емкостью 15 мл вносили 1,0 мл рабочего раствора красителя (0,1 г/л), HCl для создания необходимого значения pH и разбавляли смесь до 10 мл водой. При изучении сорбции ионного ассоциата добавляли раствор ЦТМАБ, затем вносили навеску сорбента ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ХМК-С16, КСК-Г — 0,10 г; ППУ, ССПС — 0,02 г). Таблетку ППУ тщательно прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха из пор. Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени необходимого для установления сорбционного равновесия. После этого сорбент отделяли от раствора декантацией или фильтрованием, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения. Содержание красителя в водной фазе определяли по градуировочным зависимостям при максимумах поглощения в спектральных областях по приведенной ниже методике ( $\lambda_{ХЖ}$  = 411 нм,  $\lambda_{ТАР}$  = 427 нм,  $\lambda_{ЖЗ}$  = 484 нм,  $\lambda_{П-4R}$  = 506 нм,  $\lambda_{ЗП}$  = 627 нм). Содержание на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе.

Значения степеней извлечения ( $R$ , %) и коэффициентов распределения ( $D$ , см<sup>3</sup>/ г) рассчитывали по следующим формулам:

$$R, \% = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100,$$

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{m_c},$$

где  $c_0$  – концентрация определяемого соединения в исходном растворе до сорбции (мкг),  $c$  – концентрация в растворе после сорбции (мкг),  $V$  – объем анализируемого раствора (мл),  $m_c$  – масса навески сорбента (г).

Удельную адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m_c},$$

где  $a$  – удельная адсорбция красителей (мкмоль/г),  $c_0$  и  $c$  – соответственно исходная и равновесная концентрации красителей в растворе (мкмоль/л),  $V$  – объем анализируемого раствора (л),  $m_c$  – масса навески сорбента (г).

Соответствие полученных изотерм сорбции уравнению Ленгмюра подтверждали линейностью зависимостей, построенных в координатах  $1/a - 1/c$ :

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m \cdot b} \cdot \frac{1}{c},$$

где  $a$  – удельная сорбция вещества, мкмоль/г;  $c$  – его равновесная концентрация в растворе, мкмоль/л;  $b$  – константа Ленгмюра, л/мкмоль;  $a_m$  – сорбционная емкость сорбента, мкмоль/г.

**Методика проведения разделения красителей на хроматографической мини-колонке.** Сорбцию проводили в динамическом режиме в оптимальных условиях сорбции (рН 1) с использованием мини-колонки (40 × 5 мм), заполненной сорбентом (ХМК-С16) (0,5 г). Перед использованием колонку кондиционировали 0,5 мл этанола. Анализируемый раствор пропускали с помощью перистальтического насоса со скоростью 1-5 мл/мин. Контролировали фракцию раствора после прохождения через колонку спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность прошедшего раствора при максимальных длинах волн каждого красителя. Затем с той же скоростью пропускали подвижную фазу, используя перистальтический насос. Остаточный процент красителя на колонке проверяли, пропуская ацетонитрил. После десорбции колонку многократно промывали дистиллированной водой.

**Методика спектрофотометрического определения красителей после сорбции.** Содержание красителей в водном растворе и в фазе сорбента определяли, измерением оптической плотности растворов до и после сорбции по собственному светопоглощению при максимумах поглощения в спектральных областях ( $\lambda_{ХЖ}$  = 411 нм,  $\lambda_{ТАР}$  = 427 нм,  $\lambda_{ЖЗ}$  = 484 нм,  $\lambda_{П-4R}$  = 506 нм,  $\lambda_{ЗП}$  = 627 нм). Уравнения

градуировочных зависимостей для определения красителей в водных растворах представлены в табл. 2.2, где  $y$  – оптическая плотность,  $x$  – содержание красителя, мг/л.

**Таблица 2.2.** Уравнения градуировочных зависимостей красителей в водном растворе

Краситель	Условия	Градуировочные уравнения, мг/л	Область линейности, мг/л	$C_{min}$ , мг/л
Тартразин	0,5 М HCl, V=10 мл, 427 нм	$y=0,0478x$ , $r=0,9995$	2,0-25,0	0,338
	pH 2,3, V=10 мл, 427 нм	$y=0,0508x$ , $r=0,9988$		0,318
	NH <sub>3</sub> (1:1), V=5 мл, 427 нм	$y=0,0298x$ , $r=0,9990$	3,0 -35,0	0,362
Желтый «солнечный закат» FCF	1 М HCl, V=10 мл, 484 нм	$y=0,0463x$ , $r=0,9996$	1,5 -25,0	0,369
	0,5 М HCl, V=10 мл, 484 нм	$y=0,0456x$ , $r=0,9999$		0,374
	pH 2,17, V=10 мл, 484 нм	$y=0,0473x$ , $r=0,9997$		0,361
	NH <sub>3</sub> (1:1), V=5 мл, 452 нм	$y=0,0253x$ , $r=0,9963$	4-40	0,675
Хинолиновый желтый	0,5М HCl, V=10 мл, 411 нм	$y=0,0832x$ , $r=0,9954$	1,5-10	0,316
Понсо 4R	0,5М HCl, V=10 мл, 506 нм	$y=0,0466x$ , $r=0,9998$	2-26	0,437
	pH 2,3, V=10 мл, 506 нм	$y=0,0456x$ , $r=0,9984$		0,446
Зеленый прочный FCF	pH 1,0 V=10 мл, 624 нм	$y=0,1004x$ , $r=0,9982$	1- 8,5	0,290
	pH 2,17, V=10 мл, 624 нм	$y=0,1530x$ , $r=0,9995$	0,8 -8,5	0,190
	pH 6,3, V=10 мл, 624 нм	$y=0,1815x$ , $r=0,9974$		0,160

**Методика построения сорбционных градуировок в статическом режиме.**

Для построения сорбционных градуировок в статическом режиме в 15 мл пробирке

вносили различные аликвоты растворов красителей, создавали оптимальное значение кислотности, добавляя HCl и доводили раствор до 10,0 мл дистиллированной водой. Затем вносили навеску сорбента ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ХМК-С16 — 0,10 г; ППУ — 0,02 г) и пробирки встряхивали на вибросмесителе ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — 30 мин, ХМК-С16 — 15 мин, ППУ — 60 мин). Далее отфильтровывали сорбент на бумажном фильтре, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения.

**Методика построения сорбционных градуировок в динамическом режиме.** При построении градуировок в динамическом режиме использовали колонку (диаметр 0,5 см), в которую вносили точную навеску сорбента ( $0,20 \pm 0,002$  г) и пропускали 10,0 мл стандартного раствора красителя с оптимальным значением кислотности с помощью водоструйного насоса со скоростью 0,5 – 1,0 мл/мин. Перед сорбцией колонку кондиционировали ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – на 10 мл 0,01 М раствором соляной кислоты, ХМК-С16 – 0,5 мл этилового спирта). Затем сорбент извлекали из колонки на чашку Петри, перемешивали, высушивали на воздухе, еще раз перемешивали и измеряли спектр диффузного отражения.

**Съемка спектров диффузного отражения.** После проведения сорбции сорбенты отделяли от растворов, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения. Для проведения измерений мини-спектрофотометр Eye-One-Pro подключали к USB-порту компьютера, в среде Windows запускали прилагающуюся программу Eye-One-Share и осуществляли градуировку устройства по белой подложке, входящей в стандартный комплект. Для измерения спектров диффузного отражения порошкообразных сорбентов использовали блистер (прозрачная пластиковая плёнка) из-под таблеток, покрашенный сверху белым цветом (диаметром 0,5 см, высотой 2 мм). При съемке спектров сверху насадку с сорбентом накрывали бесцветной полиэтилентерефталатной пленкой. Измеряли коэффициент диффузного отражения ( $R$ ) образцов в диапазоне 380 – 720 нм с шагом 10 нм. Полученные данные в виде массива коэффициентов диффузного отражения для различных длин волн экспортировали в Excel и рассчитывали соответствующую функцию Гуревича-Кубелки – Мунка ( $F$ ) по формуле:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{2,3c\varepsilon}{S},$$

где  $R$  — диффузное отражение;  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения вещества в фазе сорбента,  $\text{г М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ;  $c$  — его концентрация,  $\text{М}$ ;  $S$  — коэффициент рассеивания,  $\text{см}^{-1}$ . Некоторые теоретические аспекты и методики измерения спектроскопии диффузного отражения изложены в работе [199].

**Определение красителей в смесях.** В пробирки емкостью 15 мл добавляли различные количества растворов ТАР и ЗП в различных молярных соотношениях, соляную кислоту для поддержания определенной кислотности и доводили объем раствора до 10,0 мл дистиллированной водой. Параллельно готовили растворы индивидуальных красителей с теми же концентрациями, что и в смеси. Снимали оптическую плотность при двух длинах волн (ТАР — 427 нм, ЗП — 624 нм) в растворах смесей и чистых красителей. Далее к раствору добавляли оксид алюминия, и пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение 30 минут. Затем сорбент отделяли от раствора, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения. Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически при двух длинах волн 427 нм и 627 нм для ТАР, и ЗП соответственно.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

### **Глава 3. Особенности сорбции красителей на различных сорбентах**

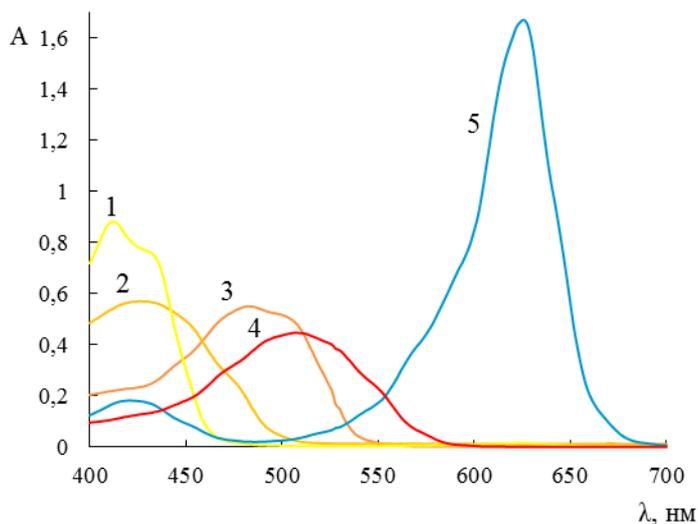
В настоящее время красители успешно определяют различными селективными методами анализа, такими как тонкослойная хроматография, капиллярный электрофорез, высокоэффективная жидкостная хроматография, спектрофотометрия и т.д. Однако существует проблема количественного выделения красителей из различных матриц. Анализ литературы показал, что для сорбционного извлечения в основном используют шерсть, пенополиуретаны, полиамидные сорбенты, гидрофобные сорбенты. Однако, большинство работ носят прикладной характер, отсутствуют данные по сорбционному поведению красителей, невелик также и список сорбентов. Как правило, после сорбционного извлечения проводят десорбцию и дальнейшее определение различными физико-химическими методами. В ряде случаев десорбция неколичественная и проводится в жестких условиях при нагревании в агрессивных средах. Поэтому представляется интерес расширение ассортимента сорбентов, пригодных для сорбционного концентрирования красителей, которые возможно сочетать с простым методом, таким как определение красителей на поверхности сорбентов спектроскопией диффузного отражения. В данном случае совмещаются процессы выделения и определения аналита в матрице сорбента, что является преимуществом перед другими методами. В связи с этим цель работы заключалась в установлении особенностей сорбции красителей на различных по природе сорбентах, выборе оптимальных условий извлечения, сопоставление сорбционных свойств сорбентов и выборе наиболее перспективных сорбентов для выделения и концентрирования красителей.

#### **3.1. Спектральные характеристики красителей**

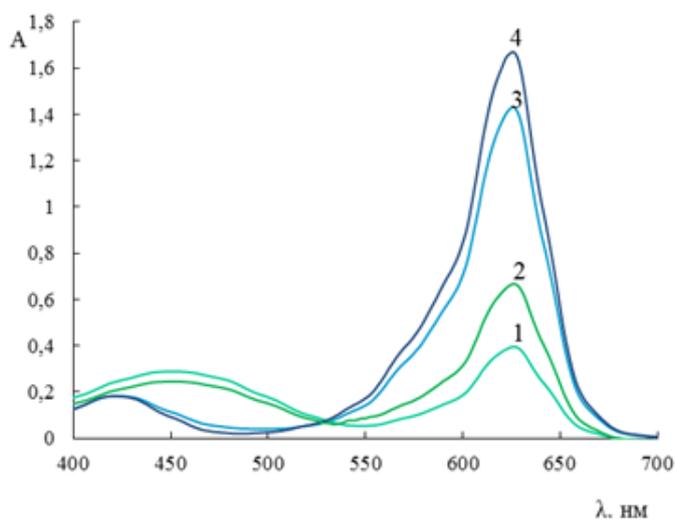
##### **в водных растворах**

Изученные красители представляют собой водорастворимые сульфосоединения, относящиеся к красителям азоряда (ЖЗ, ТАР, П-4R), хинофталонового (ХЖ) и трифенилметанового ряда (ЗП) (рис. 3.1-3.2). В широкой области кислотности данные красители находятся в анионной форме. В табл. 3.1.

приведены рассчитанные с помощью программы ACD Labs значения  $pK_a$  и факторы гидрофобности ( $lgP$ ). Величина  $lgP$  рассчитана для неионизированных форм красителей.



**Рис. 3.1.** Молекулярные спектры поглощения красителей в водном растворе: 1 – Хинолиновый желтый, 2 – Тартразин, 3 – Желтый «солнечный закат» FCF, 4 – Понсо 4R, 5 – Зеленый прочный FCF (0,01 г/л, pH  $\approx$  6,5).



**Рис. 3.2.** Молекулярные спектры поглощения Зеленого прочного FCF при разной кислотности водного раствора (0,01 г/л): 1 – 0,5 М HCl, 2 – 0,2 М HCl, 3 – pH 3, 4 – pH  $\sim$  6,5.

**Таблица 3.1.** Значения  $pK_a$  и фактора гидрофобности  $\lg P$  (в системе октанол-вода) для анионных пищевых красителей

Краситель	Индекс пищевой добавки*	$pK_a$	Функциональная группа	$\lg P$
Азокрасители				
Тартразин (ТАР)	E102	2,9	COOH	1,56
		6,7	OH	
Желтый «солнечный закат» FCF (ЖЗ)	E110	0,32	HSO <sub>3</sub>	1,20
		10,6	OH	
Понсо 4R (П-4R)	E124	0,03	HSO <sub>3</sub>	1,70
		9,5	OH	
Хинофталоновый краситель				
Хинолиновый желтый (ХЖ)	E104	-0,6	HSO <sub>3</sub>	1,71
		7,5	N	0,54
Трифенилметановый краситель				
Зеленый прочный FCF (ЗП)	E143	2,8	N	2,64
		8,6	OH	

\* Номер красителя в соответствии с европейской кодификацией пищевых добавок

Установлено, что для П-4R, ЖЗ, в водных растворах спектральные характеристики практически постоянны в широком диапазоне pH (1 M HCl – pH 10), у ТАР и ХЖ наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг длины волны максимума поглощения при переходе к щелочным растворам. В щелочной области для ХЖ и ТАР наблюдается гипохромный эффект. Значения длин волн максимального поглощения в водных растворах и коэффициентов молярного поглощения приведены в табл. 3.2.

**Таблица 3.2.** Значения  $\lambda_{\max}$  (нм) и коэффициентов молярного поглощения ( $\epsilon$ , л/моль·см) красителей при различных условиях

Реагент	$C_{\text{HCl}}$ , pH	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
Зеленый прочный FCF	0,5 М HCl	450	2,75±0,15
		624	3,64±0,18
	0,2 М HCl	440	2,33±0,13
		624	6,47±0,32
	6,5	430	1,41±0,07
		624	11,39±0,7
Тартразин	1 М HCl	434	2,55±0,15
	6,5	426	2,84±0,15
	10,5	406	2,25±0,13
Понсо 4 R	1 М HCl	506	2,83±0,15
	6,5	506	2,77±0,15
	10,5	502	2,80±0,15
Желтый «солнечный закат» FCF	1 М HCl	483	2,36±0,13
	6,5	483	2,31±0,14
	10,5	480	2,32±0,13
Хинолиновый желтый	0,5 М HCl	411	3,68±0,17
	6,5	411	3,40±0,17
	10,0	388	2,45±0,15

Для красителя ЗП характерно резкое изменение спектра поглощения при изменении pH раствора (рис. 3.2). В структуре ЗП имеются три сульфо-, две амино- группы и одна гидроксогруппа. В кислой среде (1 М HCl) в соответствии со значением  $pK_{a1}$  преобладает молекулярная и частично ионизированная форма. При увеличении pH раствора происходит дальнейшая диссоциация и переход к трехзарядному аниону при  $pH > 7$ , что сопровождается значительным увеличением полосы поглощения при 624 нм и уменьшением полосы поглощения при 450–430 нм. Следует отметить, что молярный коэффициент поглощения ЗП в

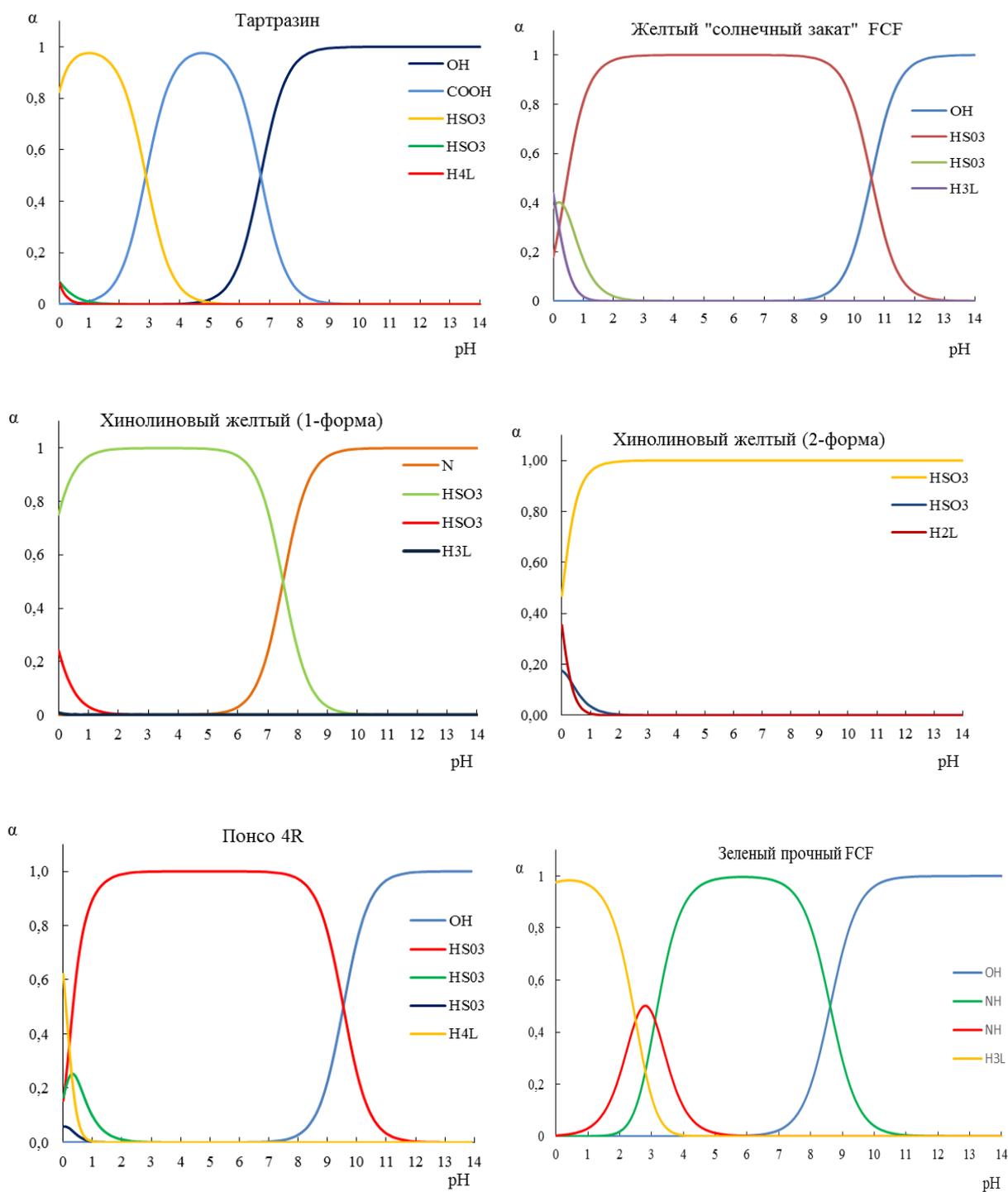
нейтральной среде в 3-5 раз выше (624 нм) по сравнению с другими красителями при характеристических длинах волн (табл. 3.2).

Поскольку изученные красители в широкой области рН существуют в анионной форме (табл. 3.1) исследована их сорбция на различных сорбентах, содержащих анионообменные центры, таких как оксид алюминия, пенополиуретан и кремнеземные сорбенты, содержащие анионообменные группы (кремнезем, модифицированный группами четвертичного аммониевого основания (ХМК-ЧАО) и аминогруппами (ХМК-NH<sub>2</sub>)). Кроме того, представляет интерес изучить системы, в которых извлечение осуществляется за счет взаимодействия других типов, например, гидрофобных. В связи с этим нами изучена сорбция на неполярных сорбентах, таких как кремнезем, химически модифицированный гексадецильными группами (ХМК-С16) и сверхсшитый полистирол (ССПС).

### **3.2. Влияние кислотности водной фазы**

Одним из важных факторов влияющих на сорбцию веществ на поверхность сорбента является кислотность среды. В зависимости от рН красители находятся в растворе в виде 1-о, 2-х, 3-х и 4-х зарядных анионов (табл. 3.1). На основании рассчитанных диаграмм распределения форм красителей следует, что в сильноокислой области часть молекул красителя может существовать в молекулярной форме (рис. 3.3).

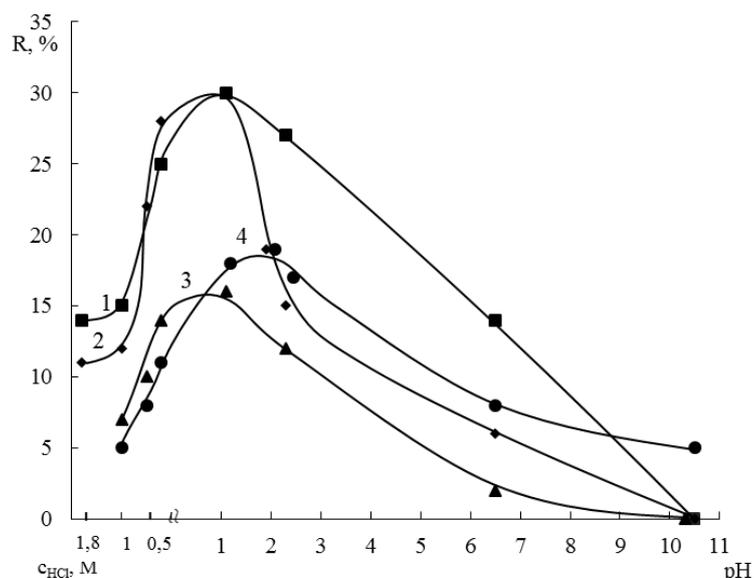
Кислотность влияет не только на состояние аналита в растворе, но и на заряд на поверхности некоторых сорбентов. Так, например, поверхность оксида алюминия в кислых и слабокислых средах положительно заряжена. При рН > 7 (точка нулевого заряда поверхности оксида алюминия рН 7-8) поверхность сорбента имеет отрицательный заряд [71].



**Рис. 3.3.** Диаграммы распределения форм красителей (рассчитаны с помощью программы ACD Labs).  $H_nL$  – молекулярная форма красителя.

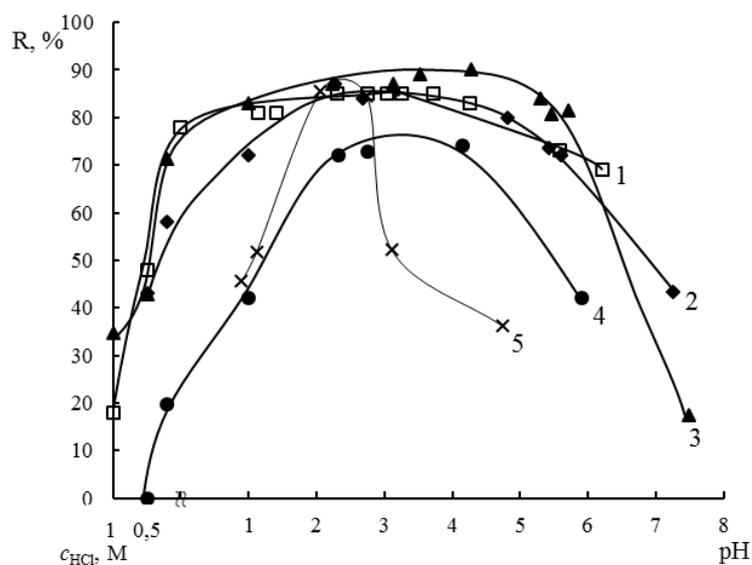
В статическом режиме изучена зависимость эффективности извлечения красителей от pH раствора на различных по природе сорбентах. Степень извлечения красителей на ППУ максимальна в сильно кислой области 0,2 М HCl – pH 2

(рис. 3.4). При этом извлечение наблюдается даже в 1,8 М HCl. Сорбция изученных красителей на ППУ может происходить за счет электростатических взаимодействий анионных частиц с протонированными в кислой среде основными группами ППУ. Согласно литературным данным [65], в пенополиуретане есть два типа основных групп с логарифмами констант протонирования  $2,8 \pm 0,2$  и  $0,7 \pm 0,1$ . Таким образом, при  $pH < 3$  ППУ находится в протонированном состоянии, чем и обусловлена сорбция красителей по анионообменному механизму.



**Рис. 3.4.** Зависимость степени сорбции красителей от pH на ППУ: 1 — Понсо 4R, 2 — Желтый «солнечный закат» FCF, 3 — Тартразин, 4 — Зеленый прочный FCF, ( $m_c = 0,02 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л,  $V_B = 10,0$  мл).

Для красителей, имеющих в своей структуре конденсированные бензольные кольца (П-4R и ЖЗ), максимум сорбции на ППУ наблюдается в более кислой области. Вероятно, это объясняется тем, что на ППУ помимо электростатических возможны и другого рода взаимодействия, например, гидрофобные, которые, как известно, характерны для сорбционных систем с участием ППУ [65]. В наибольшей степени к гидрофобным взаимодействиям способна молекула П-4R, которая имеет в своей структуре два конденсированных бензольных кольца. Структуре ЖЗ имеет одно конденсированное кольцо, что также может способствовать данному взаимодействию. Максимальная степень извлечения на ППУ не превышает 30%.

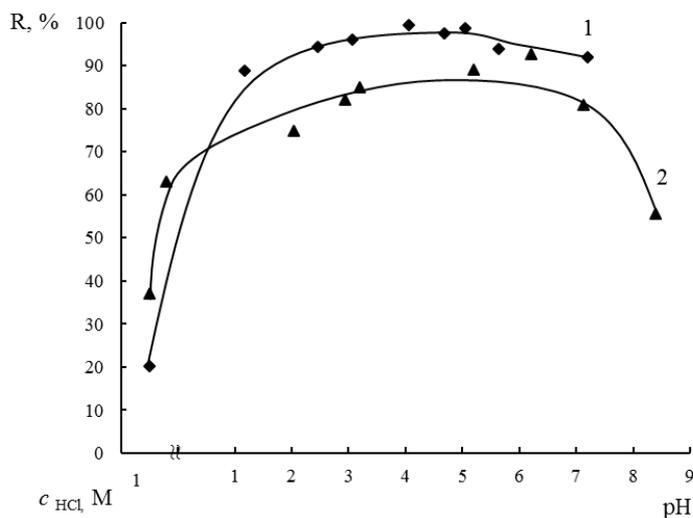


**Рис. 3.5.** Зависимость степени сорбции красителей от рН на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 1 — Понсо 4R, 2 — Желтый «солнечный закат» FCF, 3 — Тартразин, 4 — Зеленый прочный FCF, 5 — Хинолиновый желтый ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л  $V_B = 10,0$  мл).

На оксиде алюминия сорбция начинается в менее кислых средах (рис. 3.5), максимальна при рН 1 – 5 для азокрасителей (ЖЗ, П-4R, ТАР). Краситель хинофталонового ряда – ХЖ и трифенилметанового ряд – ЗП, сорбируются в более узкой области кислотности. Так, максимальная сорбция ХЖ наблюдается при рН 2 – 2,8, а для ЗП при рН 2,3 – 4,2. Степень извлечения красителей на оксиде алюминия выше чем на ППУ и достигает 90 %. Зависимость сорбции от рН красителей на оксиде алюминия аналогична зависимостям тайрона, нитрозо-Р-соли, приведенным в литературе [200]. Все они имеют сульфогруппы, которые ионизированы при рН 1 и выше. Таким образом, сорбция в кислых и слабокислых средах осуществляется, по-видимому, за счет электростатических взаимодействий анионных форм соединений с поверхностью сорбента. Уменьшение извлечения на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в кислых средах может быть связано с уменьшением заряда форм красителей. При рН  $> 7$  поверхность сорбента имеет отрицательный заряд, в этих условиях сорбция отрицательно заряженных форм красителя невозможна, с чем и связано уменьшение степени извлечения.

При сорбции из кислой среды ( $\text{pH} < 1$ ) на оксиде алюминия степень извлечения, по-видимому, коррелирует с числом ионизированных групп в молекуле красителя (сульфо-, карбокси-, amino-). Степень сорбции при  $\text{pH} 1$  однозарядного аниона ЗП и двухзарядного аниона ХЖ, у которого обе сульфогруппы в одном кольце, составляет 42 – 47%, в то время как для двухзарядных анионов ЖЗ и ТАР она составляет в среднем 72 – 78%, а для трехзарядного П-4R 80 – 92 %. Полученные закономерности позволяют предположить, что сорбция на оксиде алюминия осуществляется преимущественно за счет электростатического типа взаимодействия «сорбент–сорбат».

Электростатический тип взаимодействия характерен и для кремнеземных сорбентов, модифицированных аминогруппами (ХМК- $\text{NH}_2$ ) и группами четвертичного аммониевого основания (ХМК-ЧАО) (рис. 3.6). Сорбция наблюдается в той области  $\text{pH}$  раствора, в которой красители находятся в ионизированной форме, а аминные группы кремнеземного сорбента протонированы.

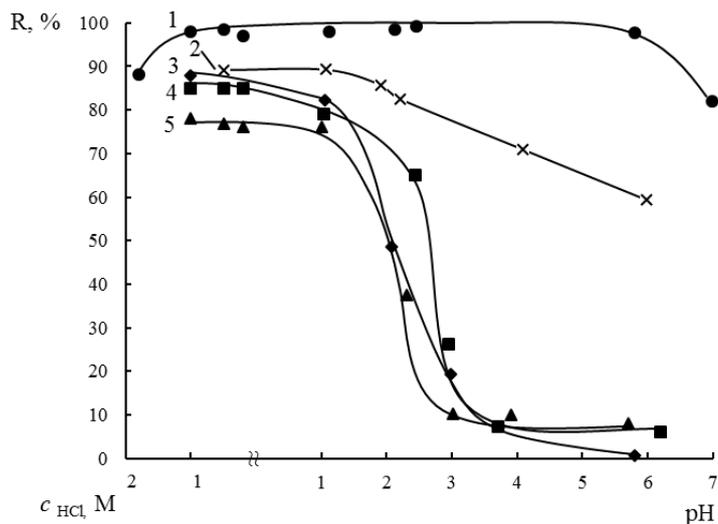


**Рис. 3.6.** Зависимость степени сорбции Желтого "солнечный закат" от  $\text{pH}$  на: 1 – ХМК-ЧАО, 2 – ХМК- $\text{NH}_2$  ( $c = 0,01$  г/л,  $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл).

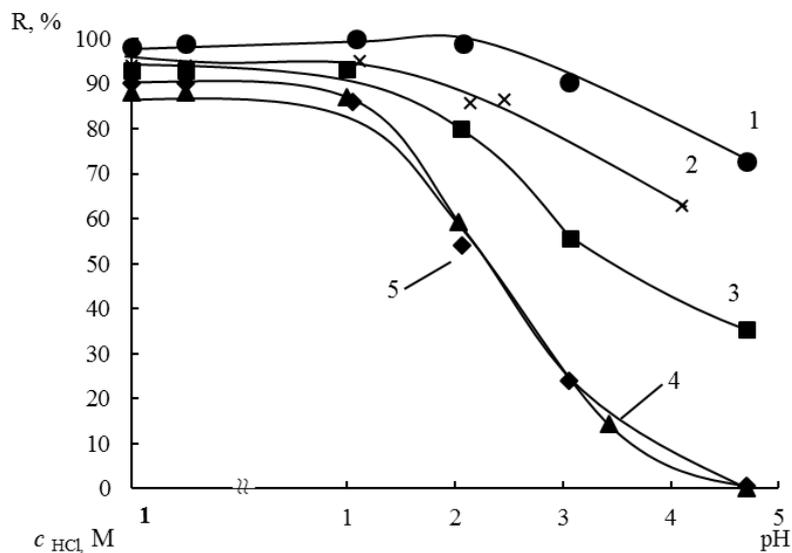
Как видно из рис. 3.6 ЖЗ сорбируется на ХМК-ЧАО и ХМК- $\text{NH}_2$  в широкой области кислотности. Степень извлечения на ХМК-ЧАО достигает 99% при  $\text{pH} 4$ , а на ХМК- $\text{NH}_2$  93% ( $\text{pH} 6,2$ ).

Иная картина наблюдается на неполярных сорбентах. Как видно из рис. 3.7-3.8 степень извлечения красителей зависит от природы и структуры сорбата. Степень извлечения азокрасителей на ХМК-С16 и ССПС максимальна в кислой среде (1 М HCl – pH 1) и составляет 76–88% и 86-96% соответственно. В растворе 1М HCl доминирует молекулярная и однозарядная форма азокрасителей, при pH>2 – двух и трехзарядные формы. Увеличение pH приводит к уменьшению степени сорбции, что может быть связано с увеличением концентрации многозарядных форм красителей в соответствии с рассчитанными значениями  $pK_a$  (табл. 3.1). Однозначно ответить на вопрос, какая форма красителей сорбируется на этих сорбентах затруднительно. В литературе высказывается предположение, что на неполярных сорбентах из водных растворов возможна сорбция не только незаряженных, но и ионизированных форм некоторых соединений [201], однако коэффициент распределения заряженных форм значительно ниже, чем молекулярных. Может быть и другое объяснение: сорбируется только молекулярная форма, концентрация которой уменьшается с увеличением значения pH раствора. Данное объяснение согласуется с результатами автора [202], в работе которой изучены закономерности сорбции удерживания различных органических аналитических реагентов на гидрофобизированных силикогелях, и установлено, что удерживание хорошо растворимых в воде реагентов на ХМК-С16 наблюдается в областях pH доминирования молекулярных форм реагентов.

Для красителя хинофталонового ряда (ХЖ) на ХМК-С16 извлечение максимально в кислой среде (1 М HCl - pH 2), однако сорбция наблюдается даже при 6. Краситель трифенилметанового ряда (ЗП) сорбируются на ХМК-С16 и ССПС в более широкой области (ХМК-С16: 1 М HCl – pH 6; ССПС: 1 М HCl – pH 3) и степень извлечения достигает 99 %. Следует отметить, что полученные данные для ЗП коррелируют с рассчитанным фактором гидрофобности ( $\lg P$ ).



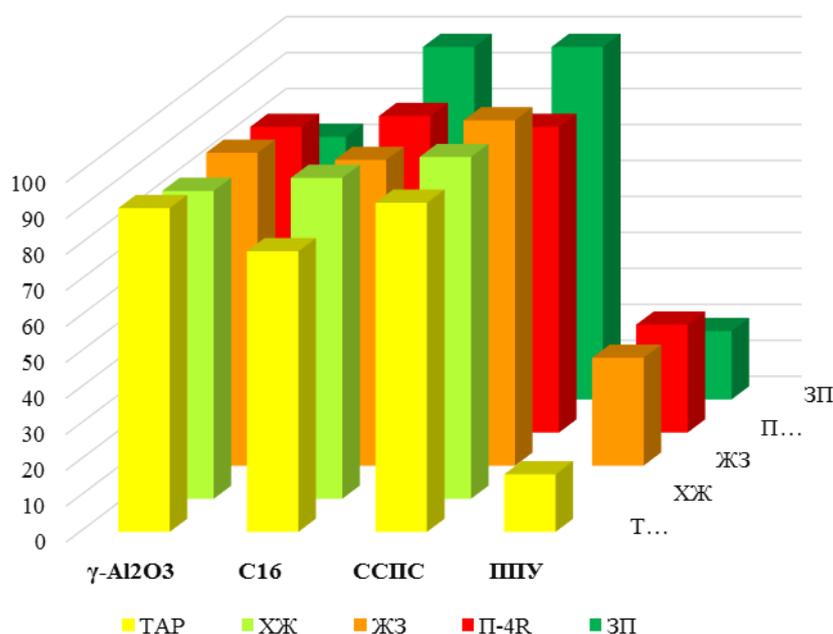
**Рис. 3.7.** Зависимость степени сорбции красителей от pH на ХМК-С16: 1 – Зеленый прочный FCF, 2 – Хинолиновый желтый, 3 – Понсо 4R, 4 – Желтый "солнечный закат" FCF, 5 – Тартразин ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л,  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл).



**Рис. 3.8.** Зависимость степени сорбции красителей от pH на ССПС: 1 – Зеленый прочный FCF ( $c = 0,005$  г/л), 2 – Хинолиновый желтый ( $c = 0,01$  г/л), 3 – Желтый "солнечный закат" FCF ( $c = 0,01$  г/л), 4 – Тартразин ( $c = 0,01$  г/л), 5 – Понсо 4R ( $c = 0,01$  г/л) ( $m_c = 0,02 \pm 0,001$  г,  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл).

Поверхность кремнеземного сорбента ХМК-С16 и ССПС в основном гидрофобна, поэтому можно предположить, что сорбция осуществляется преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий.

При получении гидрофобизированных кремнезёмов не все силанольные группы кремнезёма вступают в реакцию с кремнийорганическим модификатором, поэтому часть групп остается свободной и способной влиять на сорбцию. Для оценки влияния остаточных силанольных групп на извлечение изучена сорбция красителей на немодифицированном кремнезёме. Установлено, что кремнезём КСК-Г практически не извлекает ЖЗ, ТАР, П-4R. Однако ХЖ и ЗП сорбируются на КСК-Г и максимальная сорбция наблюдается при рН 2 (11 и 16 % соответственно), что соответствует точке электронейтральности поверхности кремнезёма [71]. Возможно, высокая степень извлечения ЗП на ХМК-С16 может объясняться дополнительными специфическими взаимодействиями между ароматическими фрагментами ЗП и силанольными группами кремнеземного сорбента.

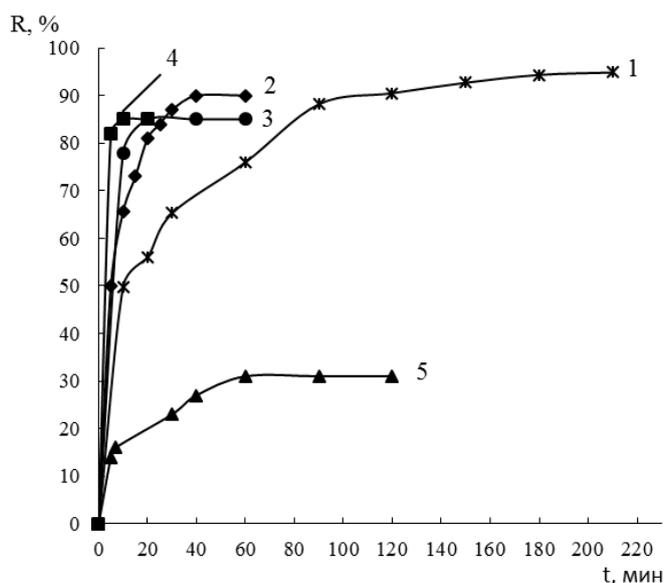


**Рис. 3.9.** Значения максимальных степеней извлечения красителей (ТАР, ХЖ, ЖЗ, П-4R, ЗП) на сорбентах:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ХМК-С16, ССПС и ППУ.

Таким образом, при сопоставлении степеней извлечения на различных сорбентах (рис. 3.9) было установлено, что на эффективность сорбции красителей влияет как природа сорбента, так и природа сорбата, а также форма существования красителя в водной фазе. Наименьшую эффективность извлечения в отношении красителей проявляет ППУ, максимальная степень извлечения красителей не превышает 30 %.

### 3.3. Время установления сорбционного равновесия

Одним из важнейших параметров сорбционного процесса является время установления сорбционного равновесия, которое в основном определяется поверхностью и пористой структурой самого сорбента. На примере ЖЗ установлено время достижения равновесия на различных по природе сорбентах (рис. 3.10).

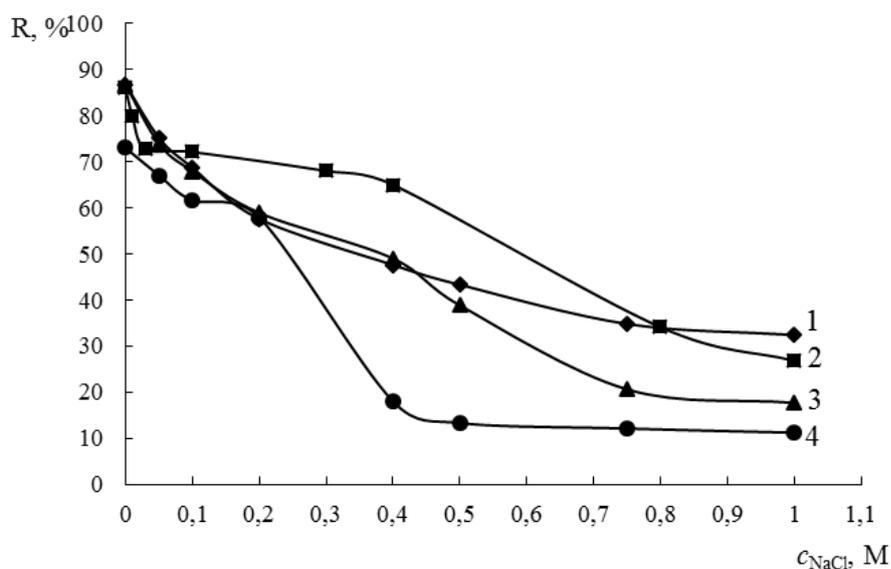


**Рис. 3.10.** Зависимость степени извлечения Желтого «солнечный закат» от времени контакта фаз на: 1 – ССПС ( $m_c = 0,01 \pm 0,001$  г,  $c = 0,04$  г/л,  $c_{HCl} = 1$  М), 2 –  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л, pH 2,3), 3 – ХМК-С16 ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $c_{HCl} = 0,5$  М), 4 – ХМК-NH<sub>2</sub> ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г, pH 6,2), 5 – ППУ ( $m_c = 0,02 \pm 0,001$  г, pH 1).

Из полученных зависимостей видно, что время установления сорбционного равновесия составляет 10, 15, 30, 60 и 180 на ХМК-NH<sub>2</sub>, ХМК-C16,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ППУ и ССПС соответственно. Большее время установления равновесия на ППУ объясняется маленькой удельной поверхностью этого сорбента (~0,3 м<sup>2</sup>/г) и осуществлением диффузии веществ в глубь мембран полимера [65]. Длительная кинетика сорбции на ССПС, очевидно, связано с низкой скоростью диффузии молекул красителя в микропоры сорбента.

### 3.4. Влияние ионной силы

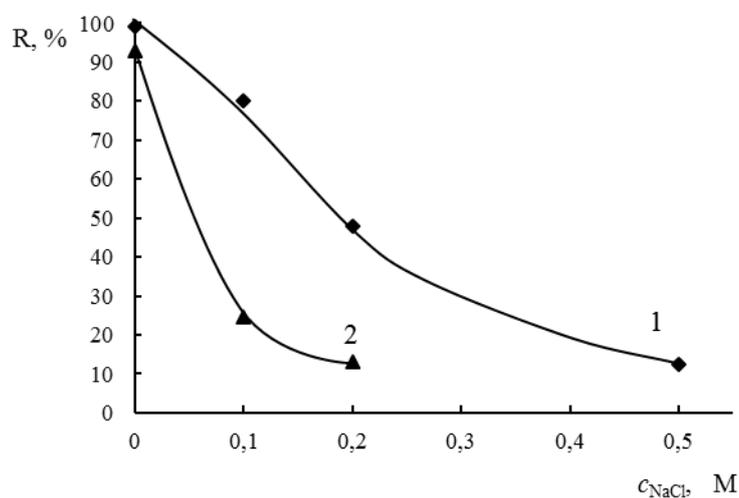
Одним из основных факторов, влияющих на сорбцию вещества по ионообменному механизму, является наличие конкурентного электролита. На рис. 3.11 представлены данные о влиянии хлорида натрия на сорбцию красителей на изученных сорбентах.



**Рис. 3.11.** Зависимость степени сорбции красителей от ионной силы на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 – Желтый «солнечный закат» FCF, 2 – Понсо 4R, 3 – Тартразин, 4 – Зеленый прочный FCF ( $c = 0,01$  г/л,  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл,  $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г, pH = 2,7).

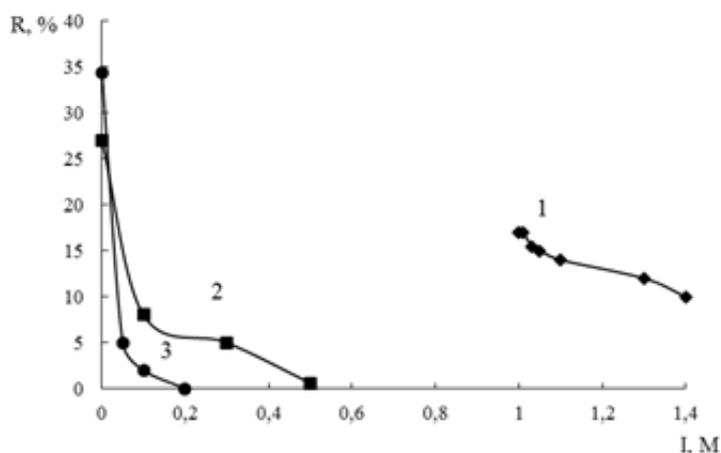
Как видно из рис. 3.11 степень извлечения уменьшается на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от 87-73 до 32-11 % при увеличении концентрации хлорида натрия от 0 до 1 М. Наиболее резкое уменьшение степени сорбции наблюдается при ионной силе больше 0,4 М для азокрасителей (П-4R, ЖЗ, ТАР) и 0,2 М для трифенилметанового красителя (ЗП), что подтверждает электростатический тип взаимодействия анионных форм соединений с поверхностью сорбента. Следует обратить внимание на П-4R, для которого при небольшой концентрации хлорида натрия влияние ионной силы на извлечение меньше. Вероятно, для П-4R помимо электростатического взаимодействия анионных форм красителя с положительно заряженной поверхностью, также возможны специфические взаимодействия ароматической системы сорбата с гидроксильными группами поверхности оксида алюминия.

При изучении влияния ионной силы на степень извлечения ЖЗ на сорбенте ХМК-ЧАО было установлено, что сорбция уменьшается от 99 до 12% при увеличении ионной силы до 0,5 М (рН 4,0), а на ХМК-NH<sub>2</sub> от 93 до 13% уже при ионной силе 0,2 М (рН 6,0) (рис. 3.12), что свидетельствует о большем влиянии ионной силы раствора на извлечение красителя на этих сорбентах по сравнению с оксидом алюминия.



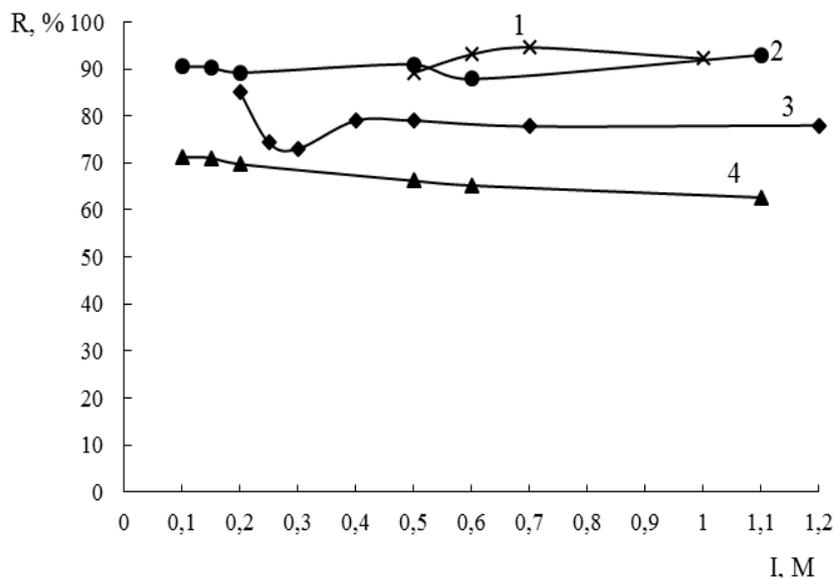
**Рис. 3.12.** Зависимость степени сорбции Желтого «солнечный закат» от ионной силы на ХМК-ЧАО (1) и ХМК-NH<sub>2</sub> (2); 1 – рН 4,0, 2 – 6,0 ( $c=0,01$  г/л,  $V_{\text{в}}=10,0$  мл,  $m_c=0,10\pm 0,001$  г).

Уменьшение извлечения наблюдается и на ППУ при рН 2,3, и уже при ионной силе равной 0,2 М для ЗП и 0,5 М для П-4R извлечение не происходит (рис. 3.13). Сорбция П-4R из 1 М раствора HCl, т.е. при ионной силе 1 М, осуществляется на 18%, дальнейшее увеличение ионной силы незначительно влияет на полноту извлечения. Установленные закономерности подтверждают ранее высказанное предположение о смене механизма сорбции красителя при изменении кислотности водной фазы: сорбция при рН 2 в основном определяется электростатическим взаимодействием анионных частиц красителя с протонированными атомами азота ППУ. В сильно кислой области доминирует гидрофобный механизм сорбции, поскольку в этом случае не наблюдается резкого изменения степени сорбции при увеличении ионной силы раствора.



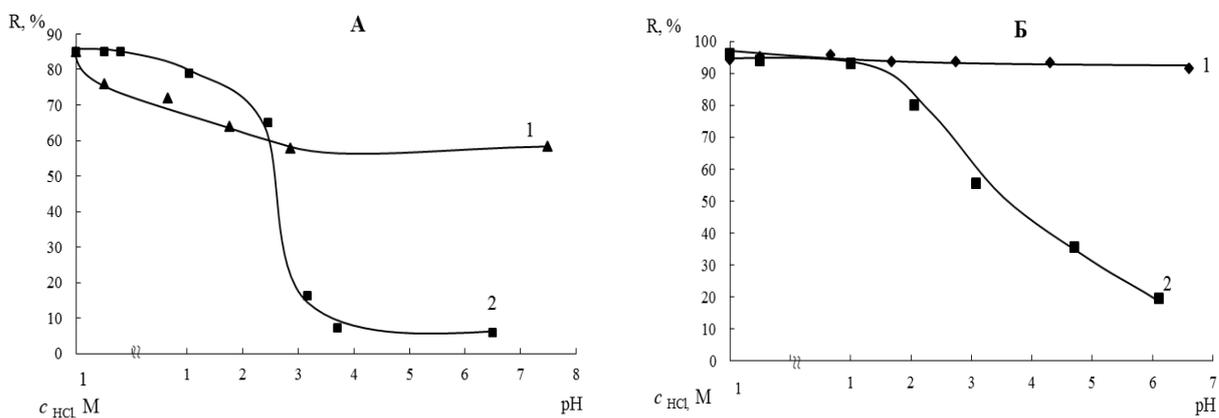
**Рис. 3.13.** Зависимость степени сорбции красителей от ионной силы на ППУ: 1 – Понсо 4R ( $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ М}$ ), 2 – Понсо 4R ( $\text{pH} = 2,3$ ), 3 – Зеленый прочный FCF ( $\text{pH} = 2,3$ ) ( $c = 0,01 \text{ г/л}$ ,  $V_{\text{в}} = 10,0 \text{ мл}$ ,  $m_c = 0,02 \pm 0,001 \text{ г}$ ).

В отличие от вышеупомянутых сорбентов увеличение ионной силы раствора практически не влияет на сорбцию красителей на сорбенте ХМК-С16 (рис. 3.14). В оптимальных условиях извлечения степень извлечения незначительно уменьшается в интервале 0 – 1 М NaCl (на 2 – 8 %).



**Рис. 3.14.** Зависимость степени сорбции красителей от ионной силы на ХМК-С16: 1 – Хинолиновый желтый ( $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ M}$ ), 2 – Зеленый прочный FCF ( $\text{pH} = 1$ ), 3 – Желтый «солнечный закат» FCF ( $c_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ M}$ ), 4 – Тартразин ( $\text{pH} = 1$ ), ( $c = 0,01 \text{ г/л}$ ,  $V_{\text{в}} = 10,0 \text{ мл}$ ,  $m_c = 0,10 \pm 0,001 \text{ г}$ ).

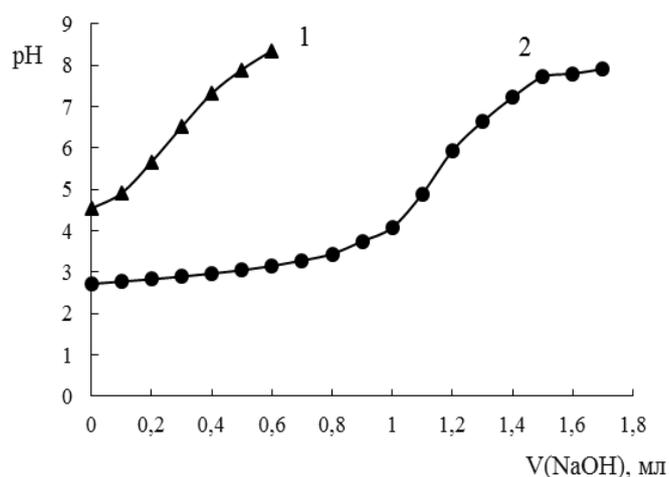
Изучена зависимость извлечения красителей от pH при постоянной ионной силе раствора на ХМК-С16 и ССПС (рис. 3.15).



**Рис. 3.15.** Зависимость степени сорбции Желтого «солнечный закат» FCF от pH на ХМК-С16 (А) и ССПС (Б); А –  $m_c = 0,10 \pm 0,001 \text{ г}$ , Б –  $m_c = 0,02 \pm 0,001 \text{ г}$ . 1 –  $I = 1 \text{ M}$  ( $\text{NaCl}$ ); 2 –  $c_{\text{NaCl}} = 0 \text{ M}$  ( $c = 0,01 \text{ г/л}$ ,  $V_{\text{в}} = 10,0 \text{ мл}$ ).

Как видно из рис. 3.15 в этих условиях сорбция незначительно уменьшается при увеличении рН на ХМК-С16 (с 85% при извлечении из 1 М HCl до 57 % при рН 7), в то время как в отсутствие сильного электролита при рН 7 степень извлечения составляет всего 6%. На ССПС при постоянной ионной силе степень извлечения не зависит от рН и составляет 92 – 96%, в то время как в отсутствие хлорида натрия степень извлечения уменьшается от 96 до 20%. Сорбция при рН>2 многозарядных форм красителей приводит к появлению отрицательного заряда на поверхности сорбентов. Проведение сорбции при высокой ионной силе может подавлять заряд поверхности. Кроме того, присутствие большого количества электролита может приводить к уменьшению растворимости сорбатов, а также к экранированию заряженных групп красителя. Аналогично подобные явления наблюдаются в жидкостной экстракции [99].

Сорбция по гидрофобному механизму предполагает сорбцию преимущественно незаряженных форм сорбатов. Для подтверждения этого предположения было проведено определение количества протонов на одну молекулу красителя при его извлечении на ХМК-С16. Для этой цели был выбран краситель ЖЗ, который имеет две сульфо-группы. При сорбции молекулярной формы на 1 молекулу красителя приходится два протона. В оптимальных условиях извлечения ( $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ М}$ ) был получен сорбент с содержанием красителя 72 мкмоль/г ( $m_c = 0,20 \text{ г}$ ). Сухой сорбент переносили в стакан, приливали 20,0 мл 0,5 М NaCl и проводили титрование раствором гидроксида натрия (0,0155 М) при перемешивании раствора с сорбентом на магнитной мешалке. В процессе титрования было отмечено, что происходит десорбция красителя с сорбента. Регистрацию изменения рН проводили комбинированным стеклянным электродом на рН-метре «Эксперт рН». Кривая титрования представлена на рис. 3.16. Содержание красителя в водной фазе после титрования контролировали спектрофотометрически. Также проведено титрование чистого сорбента.



**Рис. 3.16.** Кривая потенциметрического титрования Желтого «солнечный закат» FCF в 0,5 М NaCl: 1 – чистый ХМК-С16, 2 – сорбент с сорбированным красителем ( $m_c = 0,20 \pm 0,001$  г).

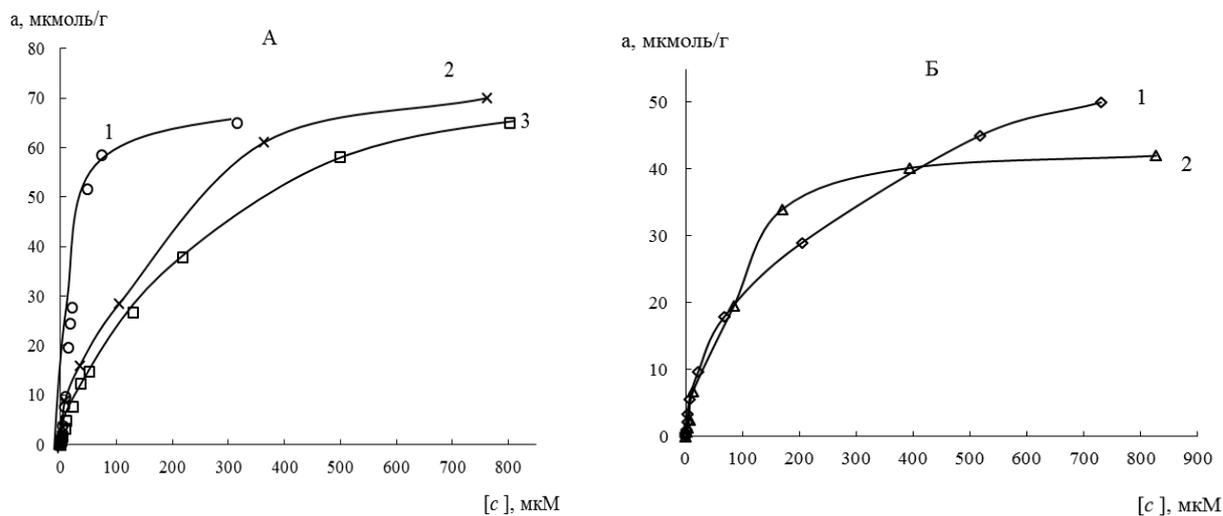
По результатам титрования установлено, что соотношение концентрации красителя к концентрации протонов равно 1 : 1,9. Следовательно, сорбируется преимущественно молекулярная форма ЖЗ.

Таким образом, можно заключить, что установленные закономерности подтверждает доминирующий электростатический характер взаимодействия красителей с поверхностью оксида алюминия, ППУ, ХМК-ЧАО и ХМК-NH<sub>2</sub>, в то время как на неполярных сорбентах сорбция проходит за счет гидрофобных взаимодействий.

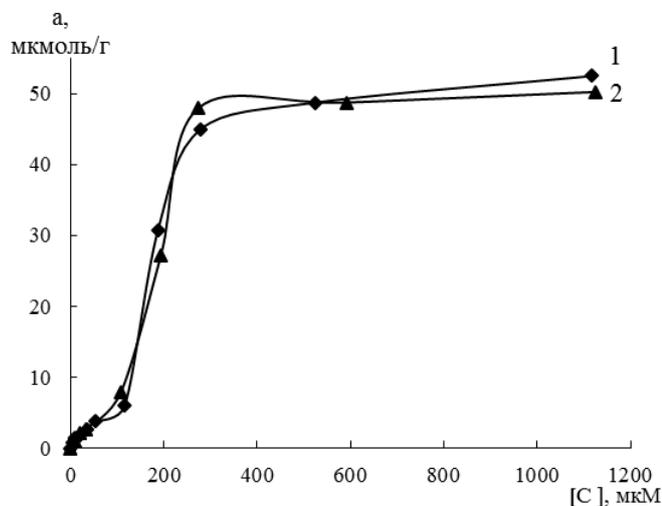
### 3.5. Изотермы сорбции

Традиционным подходом к исследованию сорбции является построение изотерм сорбции в системе раствор – твердое тело. Анализ изотерм позволяет предположить механизмы сорбции, а также рассчитать некоторые важные физико-химические параметры сорбционного равновесия.

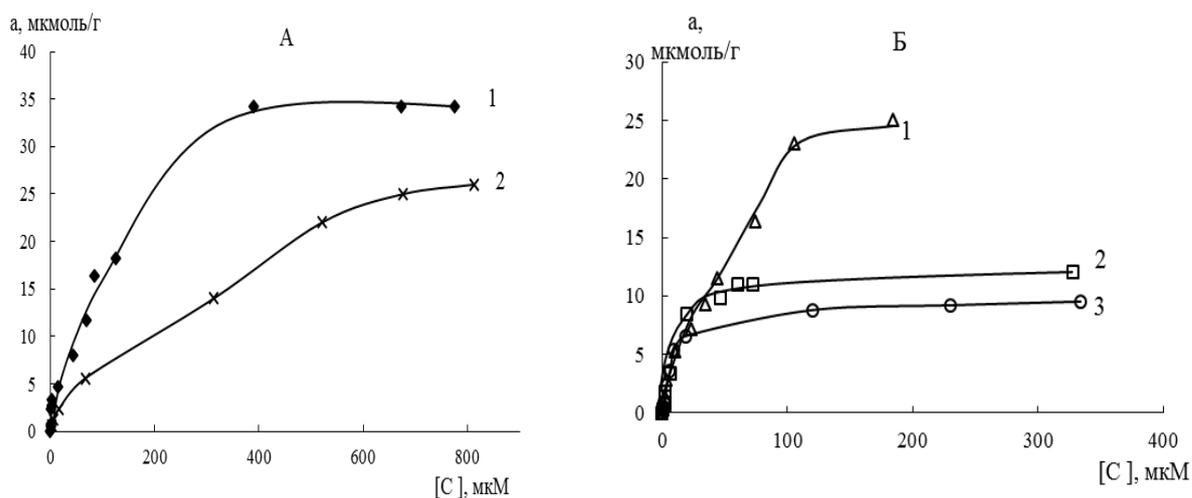
В оптимальных условиях извлечения построены изотермы сорбции красителей (рис. 3.17-3.22). Как видно из рисунков, полученные зависимости относятся к двум классам изотерм, Ленгмюровские L-класса и изотермы S-класса.



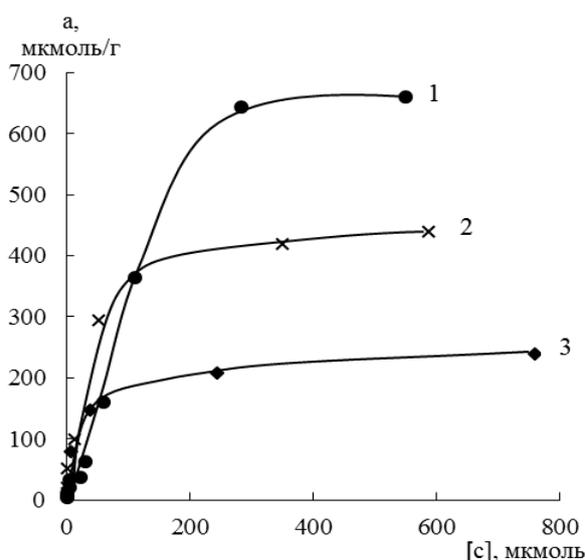
**Рис. 3.17.** Изотермы сорбции красителей на ХМК-С16: А – Зеленый прочный FCF ( $pH = 1,0$ ) (1), Хинолиновый желтый ( $c_{HCl} = 0,5$  М) (2), Желтый «солнечный закат» FCF ( $c_{HCl} = 1$  М) (3); Б – Понсо 4R ( $c_{HCl} = 1$  М) (1), Тартразин ( $c_{HCl} = 1$  М) (2); ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $V_b = 10,0$  мл).



**Рис. 3.18.** Изотермы сорбции Понсо 4R на ППУ (1 – pH 2,3; 2 – 1 М HCl), ( $m_c = 0,02 \pm 0,001$  г,  $V_b = 10,0$  мл).



**Рис. 3.19.** Изотермы сорбции красителей на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : А – Понсо 4R (1), Хинолиновый желтый (2); Б – Тартразин (1), Желтый «солнечный закат» FCF (2), Зеленый прочный FCF (3) ( $\text{pH } 2,7$ ,  $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $V_e = 10,0$  мл).



**Рис. 3.20.** Изотермы сорбции Зеленого прочного (1), Хинолинового желтого (2) и Понсо 4R (3) на ССПС ( $c_{\text{HCl}} = 1$  М,  $m_c = 0,02 \pm 0,001$  г,  $V_e = 10,0$  мл,  $t = 3$  часа).

Изотермы сорбции красителей на всех сорбентах в интервале равновесных концентраций 0,005–0,8 мМ, за исключением ППУ, относятся к Ленгмюровскому классу. Соответствие полученных изотерм сорбции уравнению Ленгмюра подтверждено линейностью зависимостей ( $r = 0,98 - 0,99$ ), построенных в обратных координатах  $1/a - 1/c$ .

Изотермы сорбции П-4R на ППУ из 1 М раствора HCl и pH 2,3 относятся к изотерме S-типа, в этом случае взаимодействие сорбат-сорбат сильнее, чем сорбат-сорбент (рис. 3.18). На начальном участке коэффициент распределения не превышает  $80 \text{ см}^3/\text{г}$ , на среднем участке  $1,5 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Ранее было высказано предположение, что извлечение из сильно кислой среды осуществляется по гидрофобному механизму. Значение максимальной емкости составило 49 мкмоль/г. Изотерма сорбции, полученная при извлечении при pH 2,3, характеризуется наличием двух восходящих участков и двух плато. Аналогичный вид изотерм имеют многие органические соединения при их сорбции на ППУ, например, фенолы [203]. Максимальное значение коэффициента распределения не превышает  $1,7 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Рассчитаны коэффициенты распределения в области линейности изотерм (табл. 3.3). Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что ППУ является недостаточно эффективным сорбентом для выделения красителей из водных растворов, поскольку коэффициенты распределения отличаются низкими значениями. Более перспективными для аналитической практики являются оксид алюминия, кремнеземный сорбент и ССПС, на которых значения коэффициентов распределения при извлечении красителей, практически на порядок выше, чем на ППУ.

Установлено, что эффективность извлечения красителей увеличивается в ряду:

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : ХЖ < ЗП ≤ ЖЗ < ТАР < П-4R,

ХМК-С16: ТАР < ЖЗ < П-4R < ХЖ < ЗП,

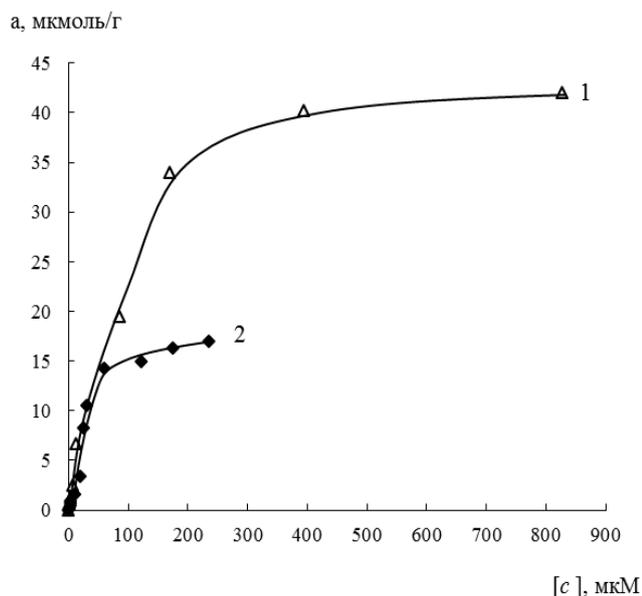
ССПС: ТАР < ЖЗ < П-4R < ЗП < ХЖ.

Обращение рядов селективности извлечения красителей на полярном сорбенте (оксиде алюминия) и неполярных (ХМК-С16 и ССПС) связано с различными механизмами сорбции. Сорбция на оксиде алюминия осуществляется, в основном, за счет электростатических взаимодействий, поэтому в данном случае большую роль имеет заряд сорбата. Распределение красителей на гидрофобных

сорбентах в значительной мере коррелирует с рассчитанными значениями фактора гидрофобности ( $\lg P$ ) (табл. 3.1).

**Таблица 3.3.** Диапазон линейности изотерм сорбции красителей на различных сорбентах и значение коэффициентов распределения ( $D$ ) ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

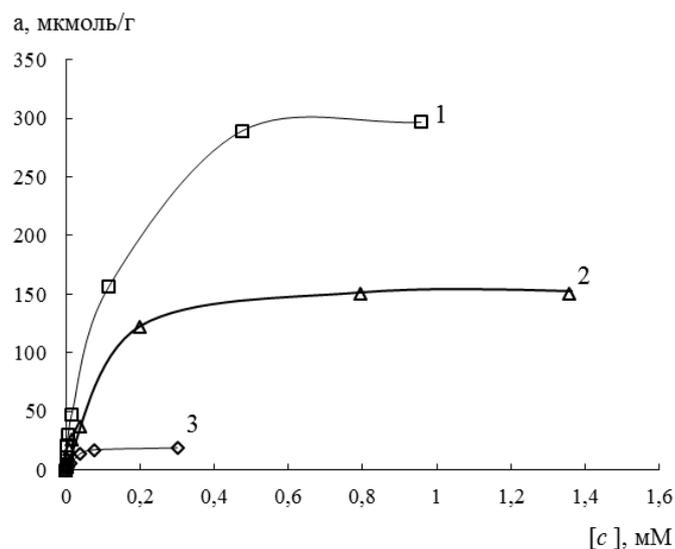
Сорбент Краситель	ППУ		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		ХМК-С16		ССПС
	Область Генри, мг/л	$D \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	Область Генри, мг/л	$D \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	Область Генри, мг/л	$D \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	$D \cdot 10^{-3}$ , см <sup>3</sup> /г
Тартразин	-	-	2-34	6,5±0,5	2 - 42 1М HCl	4,2± 0,3	3,6±0,3
Хинолиновый желтый	-	-	6- 45	4,5±0,4	1 - 47 0,5М HCl	13,0±1,0	55,0±5,8
Желтый «солнечный закат» FCF	-	-	1 - 45	5,5±0,4	1,5 - 72 1М HCl	4,4±0,2	6,0±0,5
Понсо 4R	15- 77,5 (pH 2,3)	1,5±0,2	1-40	11,5±0,8	1,5 - 40 0,5М HCl	5,0±0,4	13,4±0,4
Зеленый прочный FCF	0,3 - 3,4 (pH 2,3)	2,6±0,2	1- 50	5,2±0,6	pH 1,0 0,6 - 255	14,0±0,8	25,1±0,9



**Рис. 3.21.** Изотермы сорбции Тартразина на ХМК-С16: 1 –  $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ M}$ , 2 –  $\text{pH}=1,0$  ( $m_c = 0,10 \pm 0,001 \text{ г}$ ,  $V_c = 10,0 \text{ мл}$ ).

Следует отметить, что вид изотермы сорбции красителя зависит от кислотности среды. Так, изотермы сорбции ТАР из 1 М HCl и при pH 1 различны (рис. 3.21), хотя процент сорбции одинаков (рис. 3.7). В сильно кислой среде изотерма относится к Ленгмюровскому типу, а при pH 1 изотерма имеет S-образную форму, причем значения коэффициента распределения и максимальной емкости значительно меньше, чем при сорбции из раствора 1 М соляной кислоты. Вероятно, это объясняется тем, что в 1 М HCl доля красителя, существующего в молекулярной форме выше, чем при pH 1.

Было показано, что при постоянной ионной силе раствора степень извлечения ЖЗ на ССПС практически не зависит от кислотности раствора. Однако, как видно из рис. 3.22 изотермы ЖЗ на ССПС из 1 М HCl и при pH 3 при  $I = 1 \text{ M}$  отличаются. Коэффициент распределения при сорбции из раствора 1 М HCl больше, что вероятно связано с тем, что в этих условиях доминирует молекулярная форма существования ЖЗ.



**Рис. 3.22.** Изотермы сорбции Желтого «солнечный закат» FCF на ССПС при различной кислотности водной фазы: 1 –  $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ M}$ , 2 –  $\text{pH} = 3,0$ ,  $I = 1 \text{ M}$  (NaCl), 3 –  $\text{pH} = 3,0$  ( $m_c = 0,02 \pm 0,001 \text{ г}$ ,  $V_{\text{в}} = 10,0 \text{ мл}$ ).

Определены значения максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к красителям  $a_m$ , на основании которой оценены площади проекции молекул красителей на поверхность сорбентов ( $S_i$ ) (табл. 3.4). Расчёт проводили по формуле:

$$S_i = \frac{S_{\text{уд}} \cdot 10^{21}}{a_m \cdot N_a},$$

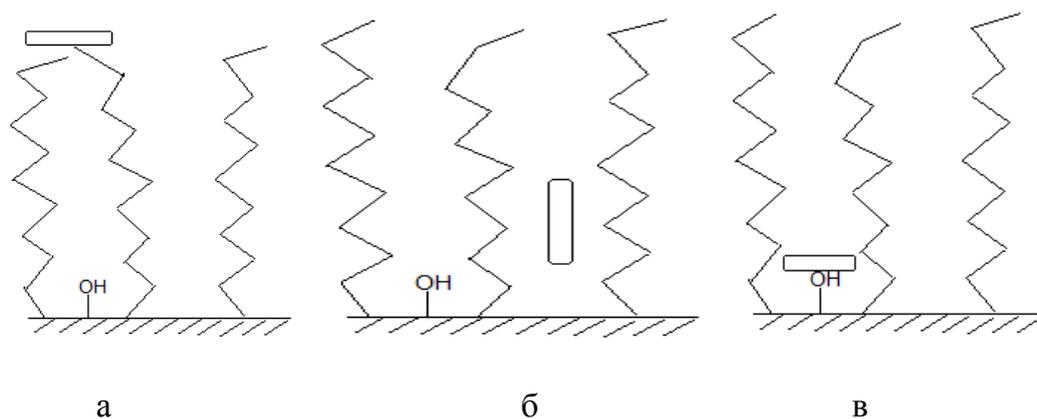
где  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность сорбента  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $a_m$  – максимальная сорбционная емкость  $\text{ммоль}/\text{г}$ ,  $N_a$  – число Авогадро,  $6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

**Таблица 3.4.** Максимальная емкость ( $a_m$ ) и площадь поверхности  $S_i$  сорбента, приходящаяся на молекулу красителя, на различных сорбентах

Сорбент Краситель	$S^*$ , нм <sup>2</sup>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ХМК-С16		ССПС	
		$a_m$ , мкмоль/г	$S_i$ , нм <sup>2</sup>	$a_m$ , мкмоль/г	$S_i$ , нм <sup>2</sup>	$a_m$ , мкмоль/г	$S_i$ , нм <sup>2</sup>
Тартразин	5,40	25	9,17	38	10,93	220	6,04
Хинолиновый желтый	5,05	25	9,17	70	5,93	440	3,02
Желтый «солнечный закат» FCF	4,89	11	20,84	65	6,39	270	4,92
Понсо 4R	6,18	35	6,55	50	8,31	230	5,78
Зеленый прочный FCF	9,98	9	22,47	62	6,70	650	2,02

\* - Площадь проекции молекул оценена по программе MarvinSketch.

Как видно из табл. 3.4, при сорбции на гидрофобных сорбентах площади проекций молекул на поверхность сорбентов и площади самих молекул красителей, оцененной по программе MarvinSketch, с применением опции учета ван-дер-ваальсовых радиусов, близки друг к другу. Следовательно, можно предположить образование монослоя при плоско-параллельной ориентации молекул красителя относительно поверхности сорбента. Исключением является краситель ЗП, для которого площадь проекции молекулы на поверхность сорбента ХМК-16 меньше в 1,5 раза площади самой молекулы, а на ССПС меньше почти в 5 раз. На ХМК-С16 это может обусловлено изменением ориентации молекул красителя и проникновением молекул в гидрофобный привитый слой сорбента (рис. 3.23 б, в). При этом возможны специфические взаимодействия остаточных силанольных групп сорбента с ароматическими фрагментами ЗП. Подобного рода взаимодействия описаны для пирена [71].



**Рис. 3.23.** Схематическое описание сорбции веществ на кремнеземах, модифицированных алкилсиланами [204].

Еще большая разница наблюдается при извлечении ЗП на ССПС. Трудно однозначно объяснить данный факт: это может быть также связано с изменением ориентации молекул ЗП, или с полимолекулярной сорбцией.

Площади проекций молекул на поверхность оксида алюминия почти для всех красителей (ТАР, ЖЗ, ХЖ, ЗП) превышают рассчитанные значения площадей молекул, что свидетельствует о неплотном заполнении поверхности сорбента. Вероятно, при сорбции многозарядных анионных частиц красителей поверхность сорбента приобретает частичный отрицательный заряд, что затрудняет сорбцию при увеличении поверхностной концентрации сорбата.

Рассчитанная площадь поверхности ППУ на молекулу П-4R равна 0,01 нм<sup>2</sup>, что значительно меньше размера молекулы П-4R. Это подтверждает, что сорбция красителя на ППУ в основном осуществляется по абсорбционному механизму.

При сравнении сорбции на изученных сорбентах, можно сделать вывод о большей эффективности ССПС по сравнению с другими сорбентами, значения коэффициентов распределения на ССПС на порядок выше, что связано с большим размером поверхности самого сорбента. Таким образом, по эффективности извлечения красителей сорбенты можно расположить в ряд ССПС >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ ХМК-С16 > ППУ для азокрасителей, для ЗП и ХЖ: ССПС > ХМК-С16 ≥  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ППУ.

### 3.6. Сорбция в динамических условиях

Для сорбции в динамическом режиме были выбраны  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ХМК-С16, сорбция на которых отличается достаточно высокими значениями коэффициентов распределения и хорошими кинетическими параметрами.

Изучена возможность концентрирования ЖЗ и ЗП из больших объемов растворов в динамическом режиме с использованием данных сорбентов. Для этого раствор красителя пропускали через хроматографическую колонку со скоростью 4–5 мл/мин, в которую предварительно вносили 0,20 г сорбента. Перед сорбцией колонку кондиционировали ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – на 10,0 мл 0,01 М раствором соляной кислоты, ХМК-С16 – 0,5 мл этилового спирта). Затем сорбент извлекали из колонки, перемешивали, высушивали на воздухе, еще раз перемешивали и измеряли спектр диффузного отражения. Содержание красителя рассчитывали по градуировочным зависимостям, построенным при извлечении красителей в динамическом режиме на 0,20 г сорбента (табл. 3.5). Установлено, что количественное извлечение азокрасителей на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  возможно из 1 л водного раствора (табл. 3.6), на кремнеземном сорбенте только из 200,0 мл, в то время как трифенилметановый краситель ЗП количественно извлекается из объема больше чем 2 л. Полученные данные согласуются с определенными ранее коэффициентами распределения в статическом режиме приведенными в табл. 3.3, из которой видно, что коэффициент распределения ЖЗ на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  больше чем на ХМК-С16. В случае ЗП коэффициент распределения на ХМК-С16 выше, чем на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 1,5 раза. Предел обнаружения с учетом концентрирования для ЖЗ и ЗП на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  составил 3 мкг/л и 1,5 мкг/л соответственно, для ЗП на ХМК-С16 0,3 мкг/л, тогда как в случае спектрофотометрического определения для ЖЗ и ЗП составляет 1,5 мг/л и 0,8 мг/л соответственно.

**Таблица 3.5.** Характеристики градуировочных зависимостей  $\Delta F$  от концентрации Желтого «солнечный закат» в водном растворе на ХМК-С16 и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> построенных в динамическом режиме ( $m_c = 0,20$  г,  $\lambda_{жз} = 480$  нм,  $V = 10$  мл)

Сорбент (условия извлечения)	Градуировочные уравнения, $\Delta F = kc$ ; $c$ , мг/л	Коэффициент детерминации	Область линейности, мг/л	$C_{min}$ , мг/л	$C_{min}$ , мкг на 0,2 г сорбента
Диасорб-С16 (0,2 М НСl)	$y = 0,3107x$	$r = 0,999$	2,5 – 40,0	0,11	1,1
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (рН = 2,60)	$y = 0,071x$	$r = 0,997$	7,0 – 90,0	0,36	3,6

**Таблица 3.6.** Зависимость сорбции красителей от объема пробы на различных сорбентах в динамическом режиме ( $m_c = 0,20$  г,  $m_{жз} = 0,10$  мг,  $m_{зп} = 0,10$  мг,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Сорбент	Краситель	Условия извлечения	$V$ , мл	$R$ , %
ХМК-С16	ЖЗ	0,2 М НСl	200	$91 \pm 2$
			500	$53 \pm 3$
	ЗП		2000	$101 \pm 5$
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЖЗ	рН 2,30	500	$103 \pm 8$
			1000	$105 \pm 5$
	ЗП		500	$100 \pm 2$
			1000	$85 \pm 6$

Таким образом, проведенное исследование показало, что сорбционное концентрирование ЖЗ в динамическом режиме из больших объемов проб с низким солевым фоном лучше проводить на оксиде алюминия. В случае ЗП концентрирование лучше проводить на ХМК-С16.

## Глава 4. Определение красителей методом спектроскопии диффузного отражения с предварительным сорбционным концентрированием

### 4.1. Особенности спектральных характеристик красителей на поверхности сорбентов

Переход аналита из водной фазы на поверхность сорбента может осуществляться за счет различных типов взаимодействий между сорбатом и сорбентом и может сопровождаться изменением спектральных характеристик сорбатов.

С применением спектроскопии диффузного отражения исследованы спектральные характеристики сорбатов и проведено их сравнение с их спектральными характеристиками в водных растворах.

**Таблица 4.1.** Максимальные длины волн поглощения красителей на различных сорбентах и в водном растворе (рН ~ 6,5)

Сорбент \ Краситель	ППУ	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ХМК-С16	В водном р-ре, нм
Тартразин	430	430	430	427
Хинолиновый желтый	-	410	430	411
Желтый «солнечный закат» FCF	480	480	480	484
Понсо 4R	520	510	520	506
Зеленый прочный FCF	630	620	620	624

Установлено, что в образцах сорбентов (ППУ, ХМК-С16,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сорбированными растворами азокрасителей (ТАР, ЖЗ, П-4R) и красителя хинофталонового ряда (ХЖ) при разных значениях рН водного раствора, присутствует только одна полоса поглощения и положение максимума в диапазоне 0,5 М HCl - рН 8 не зависит от рН сорбции (табл. 4.1). Спектры диффузного

отражения и спектры поглощения красителей смещены друг относительно друга не более, чем на 10 нм.

Напротив, для красителя трифенилметанового ряда – ЗП, изменения в спектральных характеристиках более заметны. В водном растворе (рис. 3.2) этот реагент имеет две полосы поглощения (430–450 и 624 нм), интенсивность которых зависит от рН раствора, причем отношение оптических плотностей меняется от 1:1 (0,5М HCl) до 1:9 (рН 6,5) (табл. 4.2). В спектрах диффузного отражения образцов сорбентов (ППУ, ХМК-С16, ССПС,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обработанных раствором ЗП в интервале 1 М HCl – рН 6,5, доминирует полоса поглощения при 620-630 нм, причем отношение значений функции F при 430 и 620 нм, в отличие от водного раствора, остается практически постоянным (рис. 4.1-4.2) (табл. 4.3). Известно, что для красителей трифенилметанового ряда характерен значительный батохромный сдвиг полосы поглощения в нейтральных и щелочных растворах вследствие образования плоской структуры молекулы [205]. Вероятно, при сорбции возможно образование на поверхности сорбентов такой плоской структуры молекулы красителя за счет взаимодействий частиц сорбата с поверхностью сорбента.

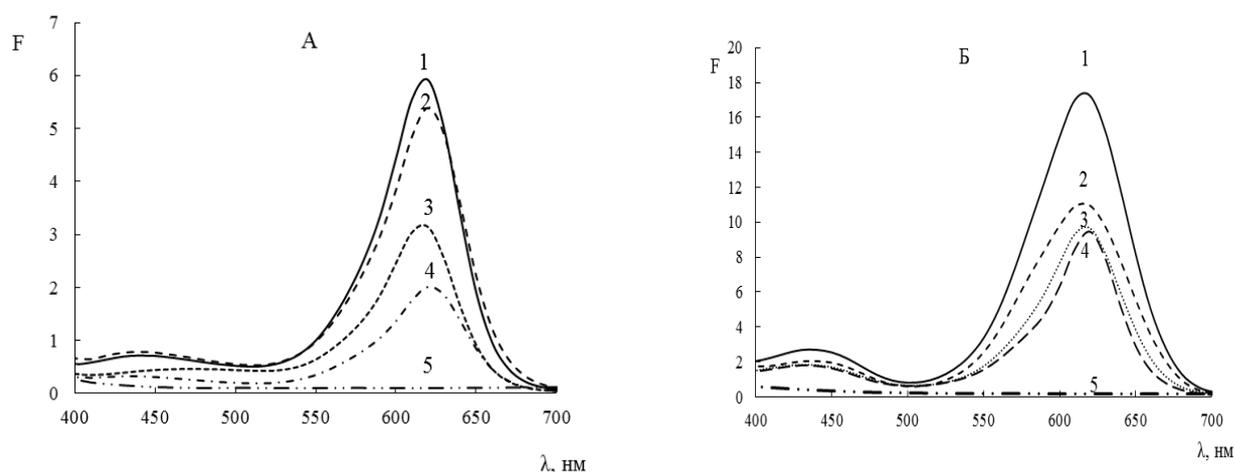
**Таблица 4.2.** Отношение оптических плотностей Зеленого прочного FCF при 430, 450 и 624 нм в водном растворе

рН	Оптические плотности при соответствующих длинах волн			Соотношение оптических плотностей	
	430, нм	450, нм	624, нм	430:624	450:624
0,5 М HCl	0,38	0,139	0,392	1:1	1:3
0,2 М HCl	0,222	0,245	0,661	1:3	1:3
рН 2,1	0,179	0,114	1,423	1:8	1:12
рН 6,3	0,178	0,093	1,662	1:9	1:18

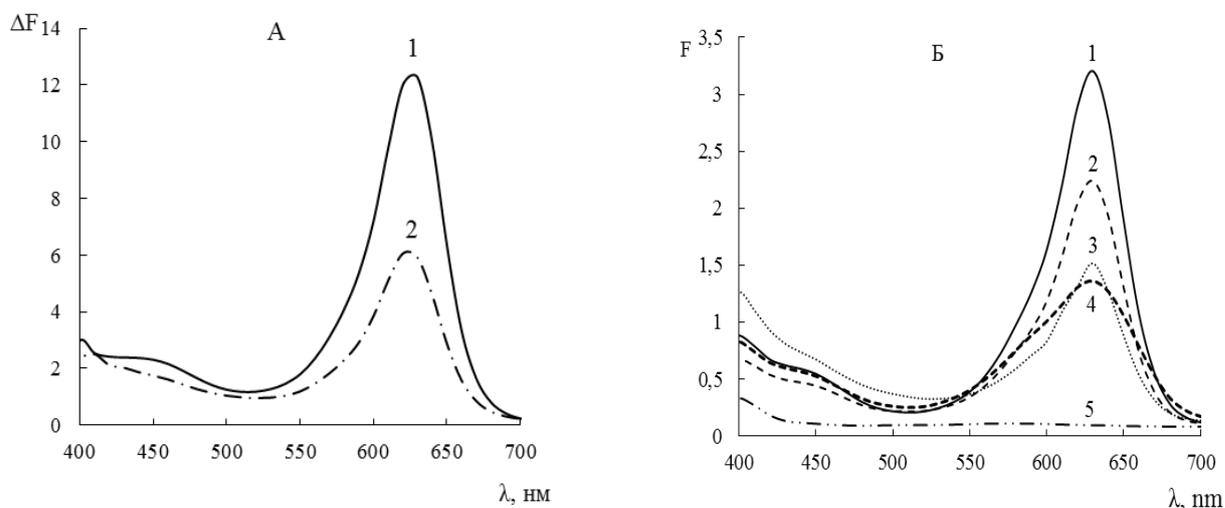
**Таблица 4.3.** Отношение функции F при 430 и 620 нм Зеленого прочного FCF на различных сорбентах

рН	F(430 нм)	F(620 нм)	Соотношение максимумов F(450):F(620)
<b>ХМК-С16</b>			
1 М HCl	1,82	9,46	1:5
0,5 М HCl	2,05	10,96	1:5
рН 1,1	1,83	9,65	1:5
рН 6,3	2,68	17,2	1:6
<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			
0,2 М HCl	0,33	2,01	1:6
рН 2,8	0,70	5,92	1:8
рН 4,2	0,78	5,39	1:7
рН 5,25	0,39	3,14	1:8
<b>ППУ</b>			
	F(430 нм)	F(630 нм)	
1 М HCl	0,81	1,52	1:2
0,2 М HCl	0,49	2,24	4
рН 2,1	0,86	3,72	4
рН 6,3	0,60	1,36	2

Различная интенсивность в спектрах диффузного отражения (рис. 4.1– 4.2) связана с различной степенью извлечения красителя ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ССПС, ППУ).

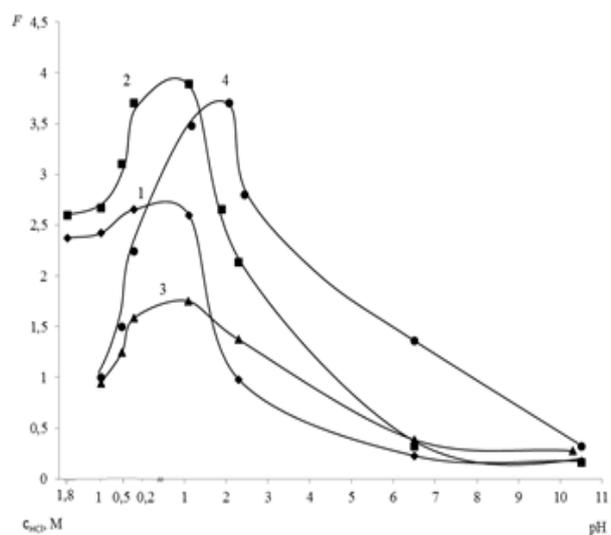


**Рис. 4.1.** Спектры диффузного отражения на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А) и ХМК-С16 (Б) Зеленого прочного FCF. **Условия А:** 1 – рН 2,8, 2 – рН 4,1, 3 – рН 5,9, 4 –  $c_{\text{HCl}} = 0,2$  М, 5 – сорбент; **Б:** 1 – рН 6,3, 2 –  $c_{\text{HCl}} = 0,5$  М, 3 – рН 1,1, 4 –  $c_{\text{HCl}} = 1,0$  М, 5 – сорбент; ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л).

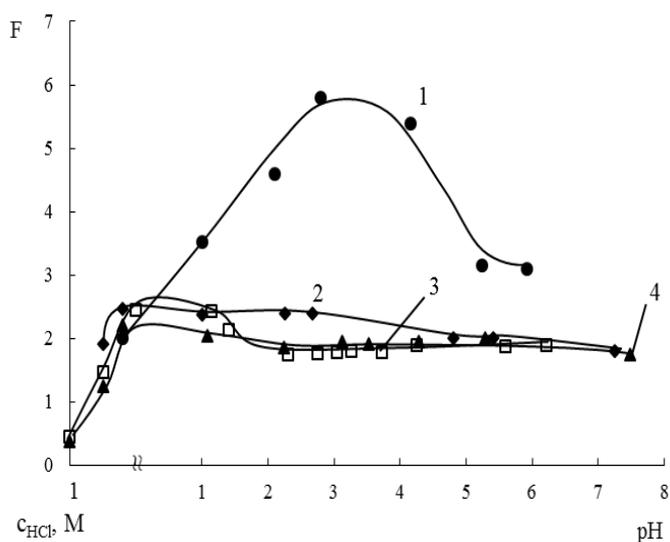


**Рис. 4.2.** Спектры диффузного отражения на ССПС (А) и ППУ (Б) Зеленого прочного FCF. **Условия А:** 1 –  $c_{\text{HCl}} = 1,0$  М, 2 – рН 4,1; **Б:** 1 – рН 2,3, 2 –  $c_{\text{HCl}} = 0,2$  М, 3 –  $c_{\text{HCl}} = 1,0$  М, 4 – рН 6,3, 5 – сорбент; ( $m_c = 0,02 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л).

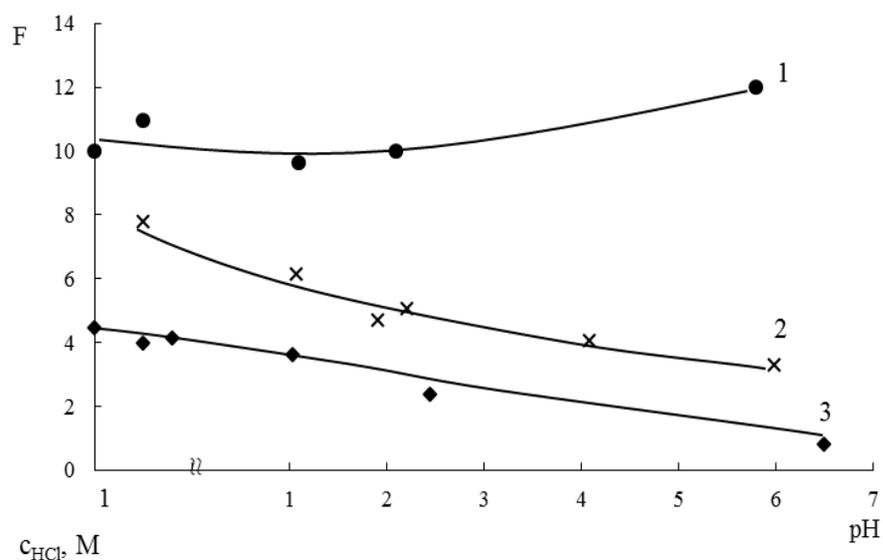
Построены зависимости функции Кубелки–Мунка (F) от рН (рис. 4.3-4.5).



**Рис. 4.3.** Зависимость функции Кубелки–Мунка от рН на ППУ: 1 – Понсо 4 R ( $\lambda = 510$  нм), 2 – Желтый «солнечный закат» ( $\lambda = 480$  нм), 3 – Тартразина ( $\lambda = 430$  нм), 4 – Зеленый прочный FCF ( $\lambda = 620$  нм), ( $m_c = 0,02 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л,  $V_B = 10,0$  мл).



**Рис. 4.4.** Зависимость функции Кубелки–Мунка от рН на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 1 – Зеленый прочный FCF ( $\lambda = 620$  нм), 2 – Желтый «солнечный закат» ( $\lambda = 480$  нм), 3 – Понсо 4R ( $\lambda = 510$  нм), 4 – Тартразин ( $\lambda = 430$  нм) ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л  $V_B = 10,0$  мл).



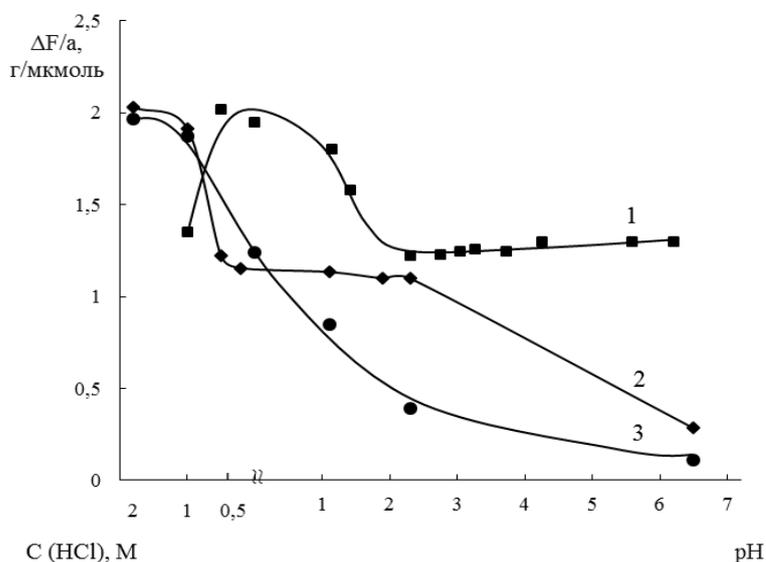
**Рис. 4.5.** Зависимость функции Кубелки–Мунка от pH на ХМК-С16: 1 – Зеленый прочный FCF ( $\lambda = 620$  нм), 2 – Хинолиновый желтый ( $\lambda = 430$  нм), 3 – Желтый «солнечный закат» ( $\lambda = 480$  нм); ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $c = 0,01$  г/л,  $V_B = 10,0$  мл).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что зависимости степени извлечения красителей (рис. 3.4-3.8) и функции  $F$  от pH (рис. 4.3-4.5) для каждого сорбента и красителя практически идентичны.

Исключением является необычное увеличение значения  $F$  для П-4R при  $\text{pH} < 2$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 1,5 раза, несмотря на то, что степень извлечения при этом не изменяется (рис. 4.4). Возможно, это связано с ранее упомянутыми специфическими взаимодействиями нафтольных фрагментов П-4R с гидроксильными группами поверхности оксида алюминия. На ППУ эта разница более заметна, значение  $F$  увеличивается в 2,5 раза при постоянной концентрации П-4R в фазе сорбента. Увеличение значение  $F$  на ППУ наблюдается и для ЖЗ (рис. 4.3). Более наглядно, установленный факт, можно видеть при построение зависимости  $\Delta F/a$  (рис. 4.6) от pH, где  $\Delta F$  — разница между значением  $F$  сорбента с красителем и самого чистого сорбента,  $a$  — величина адсорбции красителя (мкмоль/г). Согласно теории, функция  $F = 2.3 \epsilon c/S$  ( $\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения вещества;  $S$  — коэффициент рассеяния,  $\text{см}^{-1}$  — величина постоянная для одного сорбента). Данное уравнение можно применять подобно закону Бугера-

Ламберта-Бера [199]. Если в этом выражении заменить молярную концентрацию (мкмоль/л) на концентрацию в фазе сорбента (мкмоль/г), то уравнение преобразуется в следующий вид  $\Delta F/a = 2.3\varepsilon/S$ . То есть величина  $\Delta F/a$  пропорциональна молярному коэффициенту поглощения и является спектральной характеристикой, характеризующей чувствительность определения.

Следует отметить, что в водном растворе молярные коэффициенты поглощения для данных красителей в диапазоне 1М HCl – pH 8,5 не изменяются. Увеличение интенсивности поглощения в сильно кислой области для соединений, содержащих нафтольные фрагменты, может быть связано с жестким закреплением молекул красителя на поверхности сорбентов за счет специфических взаимодействий. Например, известен факт увеличения интенсивности люминесценции при переходе аналита из водного раствора на поверхность сорбента [206]. Для других изученных красителей такого эффекта не наблюдалось, значение  $\Delta F/a$  оставалось постоянным в изученном диапазоне pH.



**Рис. 4.6.** Зависимость  $\Delta F/a$  от pH на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) и ППУ (2, 3) Понсо 4R (1, 3) и Желтого «солнечный закат» (2) ( $c = 0,01$  г/л,  $V_B = 10,0$  мл).

**Таблица 4.4.** Значения  $\Delta F/a$  (г/моль) красителей на поверхности различных сорбентов

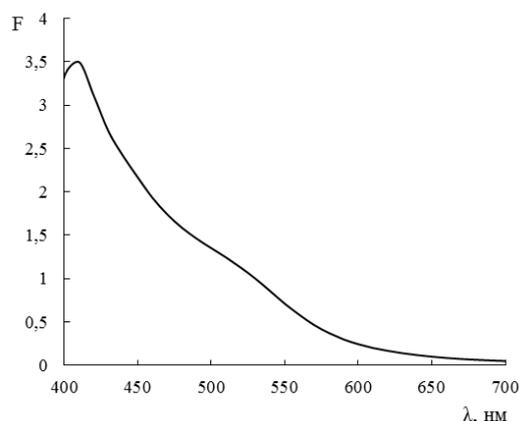
Сорбент Краситель	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $10^{-6}$ (pH 2,6)	ППУ $10^{-6}$	ХМК-С16, $10^6$ (0,5M HCl)
ТАР	1,39	1,44 (pH 2,3)	4,2
ХЖ	1,25	—	6,1
ЖЗ	1,37	1,26 (pH 1)	3,4
П- 4R	1,30	1,1 (pH 1) 1,96 (1M HCl)	5,2
ЗП	2,70	3,6 (pH 2,1)	11,2 (pH 1)

Рассчитаны значения  $\Delta F/a$  и для других красителей в оптимальных условиях сорбции (табл. 4.4). Анализируя полученные данные можно видеть, что наибольшие значения наблюдаются при использовании кремнеземного сорбента, что, вероятно, может быть связано с меньшим коэффициентом рассеяния. Значения  $\Delta F/a$  для красителя ЗП выше, чем для других красителей на всех изученных сорбентах. Следует отметить, что и в водных растворах коэффициент молярного поглощения этого соединения также превышает остальные практически в 3 – 5 раз (табл. 3.2).

#### **4.2. Зависимость функции Кубелки-Мунка от концентрации красителей в водном растворе**

Для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения красителей были взяты ХМК-С16, ППУ и оксид алюминия поскольку они не имеют собственной окраски и спектр их диффузного отражения характеризуется отсутствием значительного поглощения в видимой области спектра. Спектр диффузного отражения ССПС имеет значительное поглощения в области 400-500 нм (рис. 4.7), то есть в области длин волн максимального поглощения азо-

красителей, что затрудняет его использование при определении красителей на поверхности сорбента.



**Рис. 4.7.** Спектр диффузного отражения сорбента ССПС.

Установлено, что с ростом концентрации красителей наблюдается пропорциональное увеличение интенсивности полосы поглощения в спектре диффузного отражения сорбентов и значений функций  $F$ , что может быть использовано для определения этих соединений непосредственно в фазе сорбента. Построены градуировочные графики зависимости функции  $\Delta F$  от концентрации красителей в водной фазе при характеристических длинах волн. В табл. 4.5 представлены значения диапазона их линейности и нижней границы определяемых содержаний. Предел обнаружения разработанного сорбционно-спектроскопического метода определения при извлечении красителей из объема пробы 10,0 мл рассчитывали по формуле  $c_{\min}=3S_0/S'$ , где  $S_0$  – стандартное отклонение функции Кубелки - Мунка, рассчитанной из коэффициентов диффузного отражения по формуле  $F=(1-R)^2/(2R)$ , для контрольного опыта (из 20 измерений);  $S'$  – угловой коэффициент градуировочной зависимости  $\Delta F - c$ ;  $\Delta F = F - F_0$ , где  $F$  – функция Кубелки - Мунка сорбента с красителем,  $F_0$  – функция Кубелки - Мунка чистого сорбента. А также рассчитан абсолютный предел обнаружения при определении красителей методом спектроскопии диффузного отражения с учетом навески сорбента.

**Таблица 4.5.** Характеристики градуировочных зависимостей  $\Delta F$  от концентрации красителей в водном растворе при их определении на поверхности сорбентов методом спектроскопии диффузного отражения ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $V = 10,0$  мл,  $\lambda_{\text{ТАР}} = 430$  нм,  $\lambda_{\text{жз}} = 480$  нм,  $\lambda_{\text{п-4R}} = 510$  нм,  $\lambda_{\text{хжк}} = 430$  нм,  $\lambda_{\text{зп}} = 620$  нм)

Краситель	Градуировочные уравнения, $\Delta F = kc$ ; $c$ , мг/л	Коэффициент корреляции	Область линейности, мг/л	$C_{\text{min}}$ , мг/л	$C_{\text{min}}$ , мкг на 0,1 г сорбента
<b>ХМК-С16</b>					
Тартразин 0,5 М НСl	$y = 0,7784x$	$r = 0,995$	1 - 10	0,06	0,6
Хинолиновый желтый 0,5 М НСl	$y = 1,1778x$	$r = 0,996$	1 - 8	0,04	0,4
Желтый «солнечный закат» FCF (0,5 М НСl)	$y = 0,6929x$	$r = 0,999$	0,5 - 20	0,05	0,5
Понсо 4R (0,5 М НСl)	$y = 0,7757x$	$r = 0,999$	1 - 15	0,05	0,5
Зеленый прочный (рН 6,3)	$y = 1,9757x$	$r = 0,997$	0,3 - 7	0,02	0,2
<b><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> (рН 2,7)</b>					
Тартразин	$y = 0,1759x$	$r = 0,999$	2 - 34	0,20	2,0
Желтый «солнечный закат» FCF	$y = 0,2196x$	$r = 0,998$	1 - 45	0,12	1,2
Понсо 4R	$y = 0,2392x$	$r = 0,997$	2,5 - 25	0,11	1,1
Зеленый прочный FCF	$y = 0,7229x$	$r = 0,998$	0,7-10	0,04	0,4
<b>ППУ на 0,02 г</b>					
Понсо 4R (рН 2,3)	$y = 0,0757x$	$r = 0,995$	4 - 15	0,53	1,8
Зеленый прочный FCF рН 2,3	$y = 1,2958x$	$r = 0,993$	0,3 - 1,7	0,03	0,1

Как видно из табл. 4.5 коэффициент чувствительности градуировочных зависимостей на ХМК-С16 в несколько раз выше, чем на оксиде алюминия, а предел обнаружения на кремнеземном сорбенте ниже. Это, вероятно связано с меньшим значением коэффициента рассеяния кремнеземного сорбента.

Области линейности градуировочных графиков уже, чем линейности изотерм сорбции, что вероятно связано со спектральными помехами при высоких концентрациях красителей.

### **4.3. Анализ смесей**

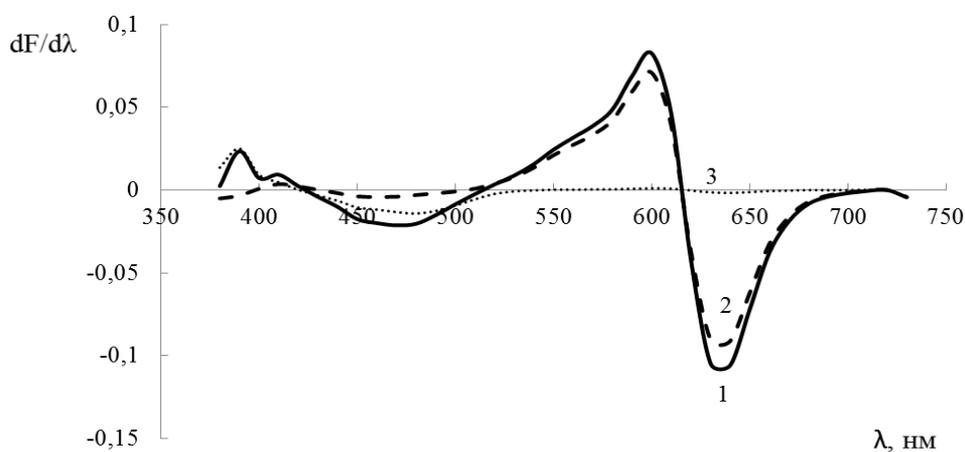
В реальных объектах, как правило, присутствуют несколько красителей. В литературе приводятся сведения о возможности анализа растворов смесей методом спектрофотометрии с использованием математической обработки данных [121]. Однако, сведения о возможности определения красителей при совместном присутствии с использованием спектроскопии диффузного отражения нами не найдено.

Возможность определения красителей при совместном присутствии методом спектроскопии диффузного отражения была проведена на примере смеси ТАР и ЗП, которые извлекались на оксид алюминия. Необходимым условием для определения красителей при совместном присутствии является постоянство степени извлечения каждого сорбата из растворов, содержащих индивидуальный краситель, и из растворов их смесей. В табл. 4.6 приведены степени извлечения красителей из индивидуальных растворов и из их смесей. Как видно из представленных данных степень извлечения красителя и степени извлечения красителей из смеси отличается незначительно, поэтому можно предположить возможность определения содержания каждого красителя при их совместном присутствии в изученном диапазоне концентраций методом спектроскопии диффузного отражения.

**Таблица 4.6.** Степени извлечения красителей на оксид алюминия из растворов, содержащих один краситель и из растворов при совместном присутствии ( $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г,  $V = 10,0$  мл,  $pH = 2,7$ )

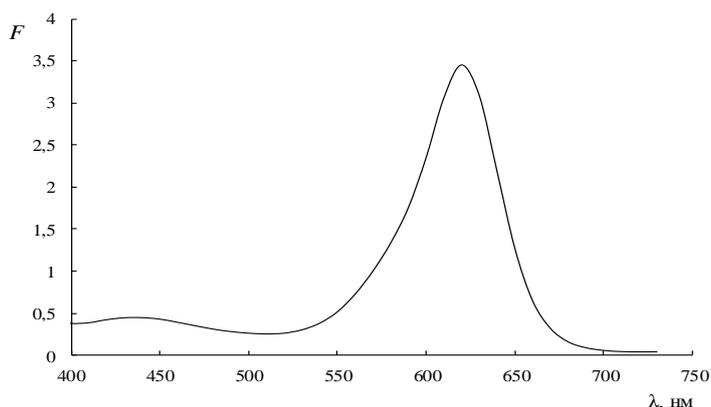
сЗП, мкМ	сТ, мкМ	Массовое соотношение (mЗП:mТ)	R, % (инд.)		R, % (смесь)	
			ЗП	ТАР	ЗП	ТАР
6,2	9,4	1:1	77	81	84	81
4,9	9,4	1:1,25	88	83	86	84
12,4	9,4	2:1	86	89	76	75
6,2	4,7	2:1	84	87	85	84
3,1	9,4	1:2	89	80	80	83
4,9	22,4	1:3	85	87	86	91

Так как спектры двух красителей накладываются, необходимо проводить дополнительную математическую обработку. Например, производить построение спектров первой производной ( $dF/d\lambda$ ).

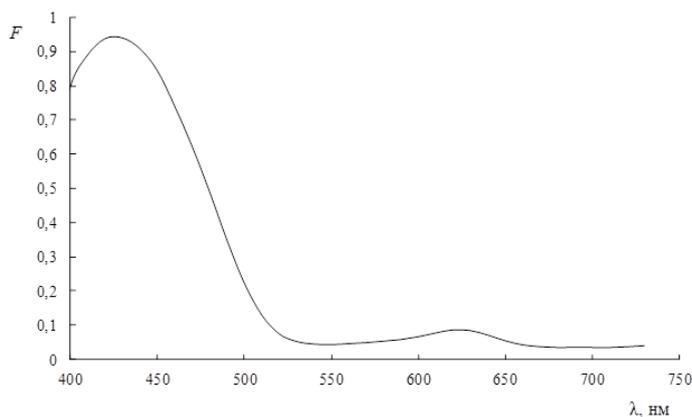


**Рис. 4.8.** Спектры первой производной смеси красителей (1) Тартразина и Зеленого прочного, чистых красителей - Зеленый прочный (2), Тартразин (3),  $c_{ТАР} = 9,4$  мкМ,  $c_{ЗП} = 6,2$  мкМ.

По рис. 4.8 видно, что ЗП можно определять в смесях методом спектроскопии первой производной (максимум и минимум  $dF/d\lambda$  600 и 630 нм соответственно). При данных длинах волн можно использовать метод «пересечения нуля», поскольку величина первой производной функции Кубелки-Мунка ТАР близка к нулю. Тартразин нельзя определять, используя данный метод, поскольку функция первой производной оптической плотности имеет максимум и минимум (390 и 470 нм), совпадающие с экстремумами функции первой производной Зеленого прочного.

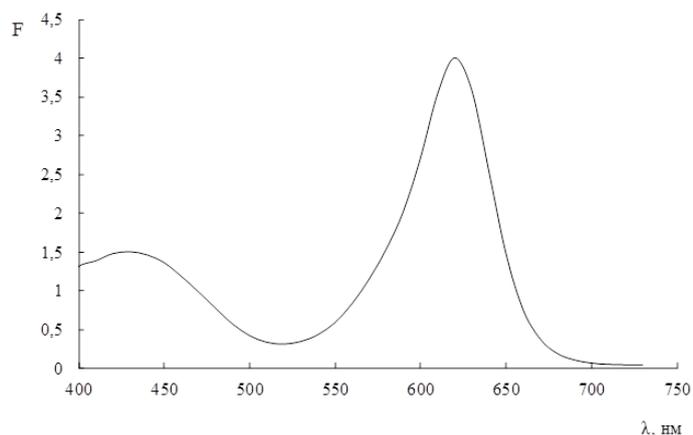


**Рис. 4.9.** Спектр диффузного отражения Зеленого прочного на оксиде алюминия ( $m_c = 0,10$  г,  $V_v = 10,0$  мл, рН 2,7,  $c_{ЗП} = 6,2$  мкМ).



**Рис. 4.10.** Спектр диффузного отражения Тартразина на оксиде алюминия ( $m_c = 0,10$  г,  $V_v = 10,0$  мл, рН 2,7,  $c_{ТАР} = 9,4$  мкМ).

Была проверена возможность определения этих красителей в смесях с применением метода множественной линейной регрессии.



**Рис. 4.11.** Спектр диффузного отражения смеси Тартразина и Зеленого Прочного в массовом соотношении 1:1 на оксиде алюминия ( $m_c = 0,10$  г,  $V_e = 10,0$  мл, pH 2,7,  $c_{\text{ТАР}} = 9,4$  мкМ,  $c_{\text{ЗП}} = 6,2$  мкМ).

Величина функции Кубелки-Мунка при сорбции красителей из раствора (рис. 4.11) будет представлять собой сумму величин функций индивидуальных красителей (рис. 4.9, 4.10). В табл. 4.7 приведены значения функции Кубелки-Мунка для красителей, извлеченных из растворов, содержащих один краситель, и рассчитанные для смесей. Для расчета функции Кубелка-Мунка ЗП находили величину функции при длине волны 620 нм (максимум) и вычитали значение функции Кубелки-Мунка для ТАР при данной длине волны (найденное для индивидуального красителя). Аналогично находили значение  $F$  для ТАР (430 нм).

**Таблица 4.7.** Значения функции Кубелки–Мунка для красителей, сорбированных из индивидуальных растворов и из смесей растворов

с <sub>ЗП</sub> , мкМ	с <sub>ТАР</sub> , мкМ	Массовое соотношение m <sub>ЗП</sub> :m <sub>ТАР</sub>	$F_{\text{инд}}$		$F_{\text{смесь}}$	
			ЗП	ТАР	ЗП	ТАР
6,2	9,4	1:1	3,91	0,93	3,97	1,05
12,4	9,4	2:1	7,2	1,15	6,94	1,18
3,1	9,4	1:2	1,5	1,18	1,4	1,34
4,9	9,4	1:1,25	2,91	0,99	2,32	0,90

Для определения красителей при совместном присутствии был применен метод множественной линейной регрессии. Для этого измеряли спектры диффузного отражения образцов сорбентов в диапазоне длин волн 380 -700 нм, содержащих индивидуальные красители и рассчитывали  $K=\Delta F/c$  ( $K$  – коэффициент чувствительности,  $c$  – концентрация, М), которая пропорциональна коэффициенту молярного поглощения красителей. Затем измеряли спектр диффузного отражения сорбента, обработанного раствором, содержащим смесь красителей, и рассчитывали значения функции Кубелки-Мунка. Метод множественной линейной регрессии проводили в программе Microsoft Excel, с помощью надстройки Пакет анализа/Регрессия. Для этого были выбраны 20 длин волн и соответствующие им значения  $K$  (для каждого красителя) и  $F$  (для смеси).

В табл. 4.8. приведены значения концентраций, которые были введены в раствор, при приготовлении смеси, и найденные после сорбции при расчете методом множественной линейной регрессии.

**Таблица 4.8.** Введенные и найденные методом множественной линейной регрессии концентрации красителей при совместном присутствии ( $n = 3, P = 0,95$ )

Массовое соотношение m(ЗП):m(ТАР)	ТАР (введено) $c$ , мкМ	ТАР (найденно) $c$ , мкМ	ЗП (введено) $c$ , мкМ	ЗП (найденно) $c$ , мкМ
1:1	9,4	9,0±0,2	6,2	6,20±0,2
1:2	18,7	17,7±0,8	6,2	6,8±0,8
2:1	4,7	4,2±0,7	6,2	6,5±0,2
1:2	9,4	9,5±0,3	3,1	2,7±0,6
3:1	22	14±1	4,9	6,4±0,7
1:1,25	9,4	10,0±0,7	4,9	4,9±0,1

Анализируя полученные данные можно заключить, что ТАР и ЗП можно определять при совместном присутствии, когда суммарная концентрация красителей не превышает 25 мкМ.

В некоторых случаях достаточно определить суммарное количество красителей в продукте. В табл. 4.9 приведены суммарные концентрации красителей ЗП и ТАР, введенных в раствор и найденных методом множественной линейной регрессии.

**Таблица 4.9.** Суммарные количества вещества красителей в смесях, введенные в раствор и найденные методом множественной линейной регрессии ( $n = 3, P = 0,95$ )

Массовое соотношение $m(\text{ЗП}):m(\text{ТАР})$	Сумма (мкмоль) введено	Сумма (мкмоль) найдено
1:1	15,5	15,2±0,4
1:2	24,9	25±1
2:1	10,9	10,7±0,9
1:1	12,4	12,2±0,9
3:1	27,2	20±2
1:1,25	14,3	15,0±0,8

#### **4.3.1. Определение смесей красителей методом проекции на латентные структуры**

Поскольку было установлено, что методом множественной линейной регрессии можно анализировать смеси при небольших соотношениях (1:2 и 2:1), нами оценена возможность анализа смесей при больших соотношениях с использованием метода проекции на латентные структуры (PLS). Постановка эксперимента и расчеты были проведены под руководством д. физ. мат. наук Померанцева А.Л. и д. физ. мат. наук Родионовой О.Е. Для построения градуировочной модели использовали ряд стандартных растворов смесей красителей, приготовленных в воде, содержания которых приведены в табл. 4.10.

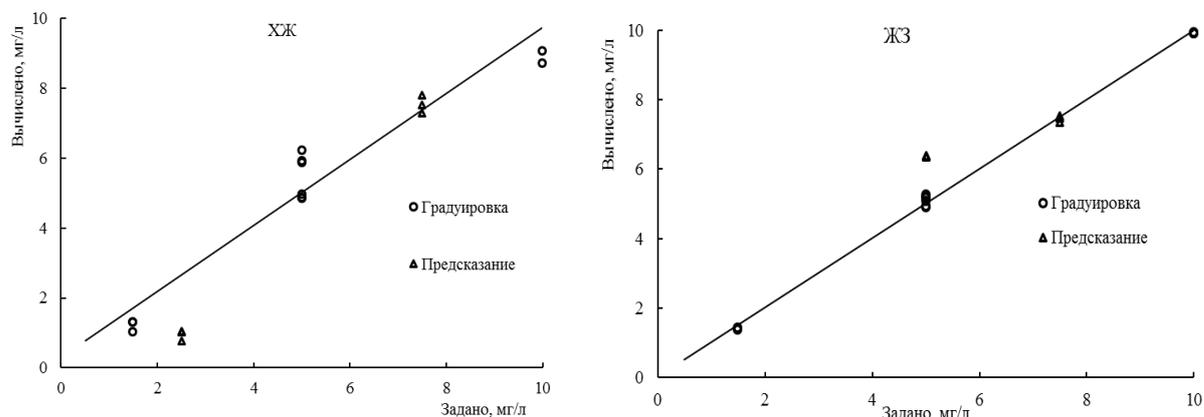
**Таблица 4.10.** Содержание Желтого «солнечный закат» и Хинолинового желтого в тестовых смесях

Задано (ХЖ), мг/л	Задано (ЖЗ), мг/л	Массовое соотношение $m_{\text{ХЖ}}:m_{\text{ЖЗ}}$
5	5	1:1
10	5	2:1
5	10	1:2
2,5	5	1:2
7,5	1,5	5:1
1,5	7,5	1:5

Для применения метода проекции на латентные структуры к нашей системе проводили сорбцию смесей ЖЗ и ХЖ на ХМК-С16 в 0,5 М HCl при различных соотношениях. Таким образом была построена модель, связывающая концентрацию со спектральными характеристиками красителей на поверхности сорбента. Концентрации индивидуальных соединений брали в диапазоне линейности градуировочных зависимостей функции F от концентрации красителя в водном растворе. Соотношение концентраций варьировали от 1:5 до 5:1. Проверку полноты извлечения проверяли спектрометрическим методом, детектируя оптическую плотность при двух длинах волн при максимумах поглощения ( $\lambda_{\text{ХЖ}}=411$  нм,  $\lambda_{\text{ЖЗ}}=484$  нм). Сорбенты отделяли от раствора, высушивали и измеряли спектры диффузного отражения (430-730 нм). Каждый образец мерили по три раза.

Все расчеты и обработку данных проводили по стандартной Excel программе [207]. Вводили массив данных, в которые входили измеренные спектры диффузного отражения и концентрации красителей. Исходный массив данных состоял из двух наборов. Первый набор — обучающий, использовали для оценки её параметров. Второй набор — проверочный, служил для проверки модели. Построенная модель применялась к данным из проверочного набора, и полученные

результаты сравнивались с проверочными данными. Полученные результаты представлены на рис. 4.12.



**Рис. 4.12.** Предсказание заданных концентраций Хинолинового желтого и Желтого «солнечный закат».

Как видно из рис. 4.12 использования данного метода проверки с двумя точками дает большую погрешность. Для ХЖ при содержании 2,5 мг/л наблюдается большая ошибка предсказания ( $>50\%$ ), для ЖЗ при содержании 5 мг/л ошибка составляет 27%.

Поскольку объем данных слишком мал для проверочной модели, был применен другой метод проверки — перекрестная проверка. В этом методе проверочные значения вычисляют следующим образом. Одну точку (три параллельные измерения) исключают из исходного набора данных. Затем строят модель, используя только оставшиеся данные, и применяют ее к исключенному набору. На следующем цикле исключенные данные возвращаются, и удаляется уже другая точка, и опять строится модель, которая применяется к исключенным данным. Эта процедура повторяется до тех пор, пока все данные не побывали в числе исключенных. Результаты данной проверки представлены в табл. 4.11.

**Таблица 4.11.** Результаты перекрестной проверки определения красителей в смеси Желтый «солнечный закат» и Хинолиновый желтый при различных соотношениях на сорбенте ХМК-С16 методом проекции на латентные структуры

Зада но (ХЖ) , мг/л	Зада но (ЖЗ), мг/л	Соотно шение $m_{ХЖ}:m_{ЖЗ}$	ХЖ				ЖЗ			
			Град. -ка, мг/л	Пред сказа ние, мг/л	Погр. гр.- ки	Пог. пр-ия	Градус ировк а, мг/л	Пред сказа ние, мг/л	Погр. . гр.- ки	Погр. пр-ия
5	5	1:1	4,66	5,09	0,068	0,020	6,09	6,37	0,218	0,224
5	5	1:1	5,07	5,53	0,015	0,104	6,11	6,39	0,222	0,227
5	5	1:1	5,40	5,84	0,080	0,156	6,10	6,39	0,219	0,227
10	5	2:1	9,81	9,35	0,019	0,067	4,83	4,59	0,034	0,085
10	5	2:1	9,51	9,05	0,050	0,100	4,92	4,70	0,015	0,061
10	5	2:1	10,8	10,36	0,080	0,033	4,55	4,26	0,089	0,162
5	10	1:2	4,69	4,21	0,061	0,169	9,57	8,87	0,043	0,117
5	10	1:2	4,72	4,23	0,057	0,164	9,60	8,90	0,040	0,114
5	10	1:2	4,85	4,38	0,029	0,129	9,56	8,86	0,044	0,119
2,5	5	1:2	2,32	1,73	0,071	0,331	5,13	5,12	0,025	0,024
2,5	5	1:2	2,03	1,41	0,189	0,536	4,86	4,86	0,028	0,029
2,5	5	1:2	2,44	1,83	0,025	0,276	5,02	5,01	0,003	0,003
7,5	1,5	5:1	7,78	7,88	0,037	0,049	1,20	0,64	0,200	0,715
7,5	1,5	5:1	7,33	7,42	0,023	0,011	1,24	0,69	0,174	0,656
7,5	1,5	5:1	7,28	7,39	0,030	0,014	1,24	0,69	0,174	0,656
1,5	7,5	1:5	1,73	2,09	0,154	0,342	7,23	7,11	0,035	0,054
1,5	7,5	1:5	1,96	2,36	0,308	0,436	7,40	7,28	0,013	0,030
1,5	7,5	1:5	2,11	2,51	0,407	0,477	7,35	7,23	0,019	0,037

Как видно из табл. 4.11 при использовании соотношении ХЖ и ЖЗ 1:5 и 5:1 наблюдается большая погрешность определения компонента с меньшим

содержанием ( $\leq 2,5$  мг/л). Следовательно, данный метод может быть применен для определения красителей в соотношении не более 1:2 и 2:1.

\* \* \*

На основании проведенного изучения можно сравнить изученные сорбенты для разработки сорбционно-спектроскопического метода определения красителей в различных пищевых продуктах. Для этого необходимо сопоставить сорбционные параметры извлечения и спектральные характеристики красителей в фазе различных сорбентов. В табл. 4.12 приведены все необходимые для этого данные.

Наиболее эффективным сорбентом для извлечения является ССПС. Однако, длительность процесса сорбции, а также значительное собственное поглощение в видимой области спектра ограничивает его возможности для сорбционно-спектроскопического определения красителей. Сорбция на ППУ отличается низкими значениями коэффициентов распределения, а также значительной зависимостью сорбции от ионной силы раствора. Оксид алюминия ненамного превосходит ХМК-С16 по эффективности извлечения, однако сорбция значительно уменьшается при извлечении из растворов с высоким солевым фоном. Кроме того, коэффициент чувствительности градуировочных зависимостей функции  $F$  от концентрации аналита с использованием ХМК-С16 в несколько раз выше, чем на других сорбентах (табл. 4.5). Поэтому для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения красителей в продуктах питания целесообразно использовать кремнеземный сорбент (ХМК-С16). Исключением является сорбция азо-красителей из больших объемов проб с низким солевым фоном (очищенные сточные воды). В этом случае, как было показано ранее, целесообразнее использовать оксид алюминия. При сорбции ЗП из больших объемов проб лучше проводить на ХМК-С16.

**Таблица 4.12.** Параметры сорбции Желтого «солнечный закат» в статических условиях на различных сорбентах: время установления сорбционного равновесия (t, мин), коэффициент распределения (D, см<sup>3</sup>/г), степень извлечения из растворов с высоким солевым фоном (R, %)

Сорбент	t	D·10 <sup>-3</sup>	R в 1 М NaCl
ССПС	180	6,0±0,5	90
ХМК-С16	15	0,44±0,02	75
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	0,55±0,04	30
ППУ	60	0,2±0,02	0

#### **4.4. Определение красителей в безалкогольных напитках, капсулах лекарственного препарата и ополаскивателе для полости рта**

Для разработки методик определения красителей в напитках были взяты ХМК-С16 и оксид алюминия, которые достаточно эффективны для сорбционного извлечения красителей.

**Изучение мешающего влияния.** Красители обычно применяют для поддержания цвета в пищевых продуктах, содержащих в основном большое количество сахара и лимонной кислоты, поэтому было изучено мешающее влияние этих компонентов на извлечение красителей. На примере ЖЗ было показано, что на его сорбцию на ХМК-С16 не влияют сахароза в массовом соотношении 1:3000, лимонная кислота в соотношении 1:500. При использовании в качестве сорбента γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определение возможно в присутствии 500-кратных количеств сахарозы; лимонная кислота оказывает существенное влияние на полноту извлечения красителя и уже при массовом соотношении 1:1 снижает степень извлечения, что, по-видимому, обусловлено конкурирующим влиянием цитрат-ионов в ионообменных равновесиях с участием сорбционных центров γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> табл. 4.13.

**Таблица 4.13.** Степень извлечения Желтого «солнечный закат» на ХМК-С16 и оксиде алюминия при различных содержаниях сахарозы и лимонной кислоты \*

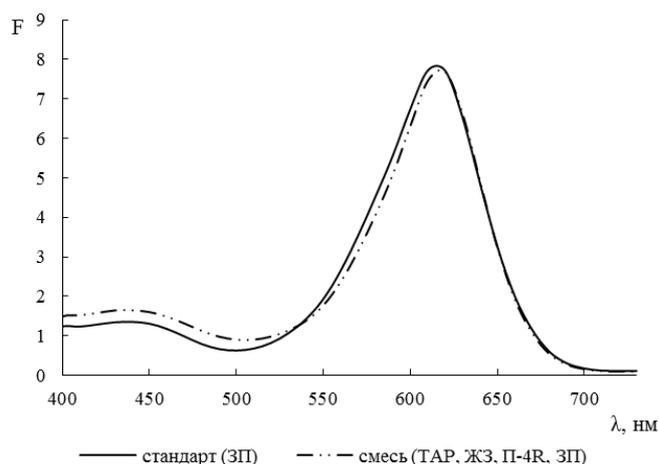
Сорбент	Массовое соотношение краситель:сахароза (мг)	R, %	Массовое соотношение краситель:лимонная кислота (мг)	R, %
ХМК-С16 (0,5 М HCl)	1:3000	82	1:500	85
	1:6000	73	1:1000	74
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pH 2,7)	1:500	84	1:1	70
	1:1000	69	1:10	60

\*Степень извлечения ЖЗ в отсутствии сахарозы и лимонной кислоты на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 87%, на ХМК-С16 — 86%.

#### 4.4.1. Определение Зеленого прочного FCF

Установлено, что все азокрасители имеют практически одинаковые закономерности при извлечении на ХМК-С16 (рН, зависимость от ионной силы и т.д.). Сорбция красителя трифенилметанового ряда – ЗП, существенно отличается. Как видно из рис. 3.7 при рН 5 и более можно проводить определение ЗП после его извлечения, поскольку другие красители в данных условиях не сорбируются.

На примере модельного раствора, содержащего смесь красителей, продемонстрирована возможность селективного определения ЗП. Сорбцию проводили в статических условиях. Для этого в градуированные пробирки емкостью 15,0 мл вносили 0,5 мл рабочих растворов красителей (0,1 г/л) (ЖЗ, ТАР, П-4R, ЗП) и разбавляли смесь до 10,0 мл водой (рН 5 – 6). Затем в полученный раствор помещали навеску сорбента (0,10 г). Перед внесением в раствор навеску модифицированного кремнезёма обрабатывали небольшим количеством этанола. Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение 15 мин, затем сорбент отделяли от раствора фильтрованием, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения (рис. 4.13).



**Рис. 4.13.** Спектры диффузного отражения ХМК-С16, с сорбированным Зеленым прочным FCF ( $c = 5$  мг/л) и смесью растворов красителей ( $c_{\text{ТАР}} = 5$  мг/л,  $c_{\text{П-4R}} = 5$  мг/л,  $c_{\text{ЖЗ}} = 5$  мг/л,  $c_{\text{ЗП}} = 5$  мг/л);  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл,  $\text{pH} \sim 5$ ,  $m_c = 0,10 \pm 0,001$  г.

Как видно из рис. 4.13, спектр диффузного отражения стандартного раствора ЗП и спектр, полученный при сорбции из смеси красителей, практически идентичны. Концентрация ЗП, рассчитанная по градуировочному графику составила  $4,8 \pm 0,8$  мг/л ( $s_r = 0,06$ ,  $P = 0,95$ ,  $n = 3$ ). Исходная концентрация 5,0 мг/л.

**Методика определения Зеленого прочного FCF в ополаскиватели «Colgate».** По предложенной сорбционно-спектроскопической методике было проведено определение ЗП в ополаскивателе для полости рта «Colgate». Для этого аликвотную часть образца (5,0 мл) помещали в градуировочные пробирки, емкостью 15,0 мл, добавляли 0,10 г сорбента и встряхивали в течение 15 мин. Расчет содержания красителя проводили по градуировочной зависимости, построенной при сорбции красителя в статических условиях из 10 мл водного раствора ( $y = 0,1684x$ , мкг,  $r = 0,997$ ). Однако, при сорбции в статическом режиме было установлено, что при проверке правильности определения методом «введено-найденно» получен заниженный результат (табл. 4.14). Варьирование кислотности извлечения ( $\text{pH} 2$ ) или предварительно разбавления водой в 4 раза не привели к желаемому результату. Это может быть связано как с неколичественным

извлечением ЗП, так и с изменением спектральных характеристик красителя за счет присутствующих в анализируемом образце веществ, которые также могут извлекаться сорбентом, например, глицерина. Это может быть устранено проведением дополнительной операции промывания сорбента после сорбции, которую удобнее проводить в динамическом режиме.

**Таблица. 4.14.** Результаты определения Зеленого прочного FCF в ополаскивателе для полости рта «Colgate» в статическом режиме ( $m_{C16} = 0,10$  г,  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл)

Аликвота пробы, мл	pH	Введено, мкг	Найдено, мкг
5	5 – 6	0	6,4
2,5	5	0	5,0
		9	6,5
2,5	2	0	7
		17	12

Сорбцию в динамическом режиме при pH~5 проводили с использованием мини-колонки (15 × 6 мм), заполненной сорбентом ХМК-С16 ( $m_c = 0,20$  г). Анализируемую пробу объемом 2,5 мл пропускали с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин. Затем колонку промывали 50,0 мл воды для удаления мешающих компонентов, которые могут влиять на спектральные характеристики красителя. Далее сорбент выбивали из колонки в чашку Петри и оставляли сушиться на воздухе. Сухой сорбент перемешивали и измеряли спектры диффузного отражения. Расчет содержания красителя проводили по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях ( $y = 0,1224x$ , мкг,  $r = 0,999$ ). Правильность полученных данных проверена методом «введено-найденно» (табл. 4.15).

**Таблица 4.15.** Результаты определения Зеленого прочного FCF в ополаскивателе для полости рта «Colgate» в динамическом режиме ( $m_{C16} = 0,20$  г,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Введено, мкг	Найдено, мкг	$s_r$
0	$8 \pm 2$	0,05
10	$17 \pm 2$	0,03

#### 4.4.2. Определение красителей в безалкогольных напитках

В некоторых случаях непосредственное спектрофотометрическое определение красителей в напитках представляет трудность, из-за наличия различных добавок (подсластителей, консерваторов, ароматизаторов), газирование, что приводит к оптической непрозрачности растворов. В связи с этим возникает необходимость предварительного отделения красителя от матрицы напитка.

Определение красителей было проведено в безалкогольных газированных напитках, произведенных в России, в таких как: «О! Оранж» и «Барбарисовый вкус», содержащий ЖЗ и П-4R соответственно. Определение красителей было проведено без предварительной стадии пробоподготовки, проводя извлечение красителей непосредственно из напитков. Для извлечения использовали оксид алюминия и ХМК-С16.

Для определения красителя аликвотную часть напитка (1,0 – 5,0 мл) помещали в градуированную пробирку, емкостью 15,0 мл, добавляли дистиллированной воды и раствор соляной кислоты (для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 1,0 мл 0,1 М HCl), для ХМК-С16 – 5,0 мл 2 М HCl) затем помещали в полученный раствор 0,1 г сорбента и встряхивали на механическом вибросмесителе в течение 15 мин на кремнеземном сорбенте и 30 мин на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Сорбент отфильтровывали, высушивали на воздухе и измеряли спектр диффузного отражения. Содержание красителя рассчитывали по градуировочным графикам (табл. 4.5).

Установлено, что при использовании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  результат определения зависел от аликвоты пробы, уменьшаясь при ее увеличении, что может быть связано с

влиянием ионной силы раствора (табл. 4.16). Вероятно, в этом случае мешающее влияние на сорбцию красителя оказывает присутствующая в напитке лимонная кислота.

**Таблица 4.16.** Результаты определения Желтого «солнечный закат» в напитке «О! Оранже» на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рН 2,70,  $m_c = 0,10$  г,  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл)

$V_a$ , мл	1,0	2,0	3,0	4,0
$c$ , мг/л	48	45	40	38

В отличие от оксида алюминия сорбция на ХМК-С16 из сильно кислых сред осуществляется преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий и не зависит от ионной силы раствора. Поэтому определение красителей из напитков проводили по поверхности ХМК-С16, после их сорбционного извлечения на данном сорбенте. Проверку правильности полученных результатов проверяли методом «введено-найдено», а также сравнением полученных результатов с независимым методом, сделанной по методике ГОСТа Р 52470-2005. Результаты определения представлены в табл. 4.17.

**Таблица 4.17.** Результаты определения красителей Желтый «солнечный закат» FCF и Понсо 4R в напитках ( $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ M}$ ,  $m_{\text{C16}} = 0,10 \text{ г}$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Образец (краситель)	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$s_r$
«Барбарисовый вкус» (П-4R)	0	$21 \pm 3$	0,031
	8	$27 \pm 2$	0,022
	15	$35 \pm 2$	0,017
«О! Оранжевый» (ЖЗ)	0	$44 \pm 3$	0,044
	0*	$46 \pm 3$	0,050
	23	$68 \pm 2$	0,023
	45	$88 \pm 3$	0,031

\* Результаты определения ЖЗ по методике ГОСТа Р 52470-2005 [38].

По результатам исследования не было выявлено превышения МДУ (50 мг/л).

#### 4.4.3. Определение красителя в капсулах лекарственного препарата

Для проведения анализа капсулы, содержащего краситель ХЖ, растворяли в 10,0 мл 0,5 М HCl в ультразвуковой бане в течение 20 мин. Аликвотную часть полученного раствора переносили в пробирку емкостью 15,0 мл, добавляли HCl до получения 0,5 М раствора и разбавляли водой до 10,0 мл. Полученный раствор переносили в пробирку с 0,10 г ХМК-С16 и встряхивали смесь на механическом вибросмесителе 20 мин. Водную фазу отделяли от сорбента декантацией, добавляли новую навеску сорбента и ещё раз проводили сорбцию. Сорбенты отделяли декантацией, высушивали на воздухе, измеряли спектр диффузного отражения. Проведение сорбции в третий раз показало, что краситель полностью извлекается. Значения концентраций ХЖ каждой фракции суммируются.

Правильность полученных результатов определения ХЖ проверена методом «введено-найдено» (табл. 4.18).

**Таблица 4.18.** Результаты определения ХЖ в капсулах лекарственного препарата «Троксевазин» ( $m_n = 0,027$  г,  $c_{HCl} = 0,5$  М,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Краситель	Введено, мкг	Найдено, мкг	Найдено, %
ХЖ	0	$145 \pm 9$	$0,62 \pm 0,05$
	50	$190 \pm 10$	
	100	$240 \pm 12$	

## **Глава 5. Разделение и определение синтетических красителей с использованием гидрофобизированного силикагеля**

### **5.1. Оптимизация условий разделения красителей на мини-колонке**

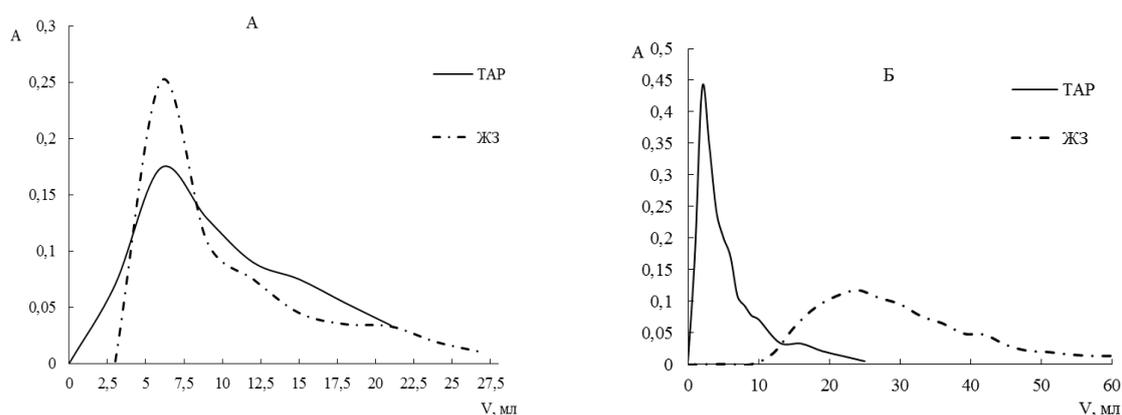
Для получения необходимого цветового оттенка продукта обычно применяют один или смеси двух, или трех красителей, реже используют смеси с большим составом. Поэтому определение красителей после соответствующей пробоподготовки методом ВЭЖХ для рутинного анализа не всегда оправдано. Как было показано в рамках данной работы возможно разделение красителей разных классов: азокрасителей и трифенилметанового красителя. Однако разделить азокрасители на стадии сорбционного извлечения не удалось. Проблему селективности при определении после сорбционного извлечения можно решать с привлечением математической обработки спектров диффузного отражения. Однако этот подход имеет ограничения.

В качестве неподвижной фазы при определении красителей методом ВЭЖХ, как правило, в основном используется силикагели, химически модифицированные октадецильными или гексадецильными группами. Нами было установлено, что ХМК-С16 эффективен для сорбционного извлечения красителей из растворов сложного состава. Поэтому представлялось целесообразным использование одного и того же сорбента для сорбционного извлечения, и последующего разделения. Поскольку в работе используется относительно крупная фракция сорбента, в отличие от сорбентов, которые применяют в методе ВЭЖХ, возможно применение насосов низкого давления. Устройство для проведения данной процедуры отличается простотой: миниколонка, заполненная сорбентом, через которую с помощью перистальтического насоса прокачивается сначала анализируемая проба, а затем подвижная фаза для разделения сорбатов. Таким образом, можно говорить о проведении концентрирования и последующего разделения в режиме «on-line». Основной задачей этой части исследования была разработка методики хроматографического разделения красителей на миниколонке, заполненной ХМК-С16, после их предварительного концентрирования на данной колонке и определения красителей в элюате спектрофотометрическим методом. Для этого

необходимо выбрать состав подвижной фазы для эффективного разделения модельной смеси красителей.

Наиболее распространенной смесью для создания определенного цвета является смесь ТАР и ЖЗ. Сорбцию проводили в динамическом режиме в оптимальных условиях сорбции (рН 1) с использованием мини-колонки ( $40 \times 5$  мм), заполненной сорбентом (ХМК-С16) ( $m_c = 0,50$  г).

**Влияние кислотности элюента.** На основании литературных данных [160] в качестве подвижной фазы была выбрана смесь вода/ацетонитрил в соотношении 9:1 с добавлением фосфатного буфера. Однако, в статье не изучено влияние кислотности подвижной среды на элюирование красителей, рН подвижной фазы равен шести. В соответствии с полученными результатами, при таком значении рН у изученных красителей степень сорбции низкая, и поэтому в нашей системе красители не удерживались на колонке и выходили одновременно. Поэтому, на основании полученных ранее результатов, значение рН элюента выбран равным 3, так как у ТАР и ЖЗ при этом значении рН степень сорбции несколько отличается (рис. 3.7). Однако, в этих условия кривые элюирования идентичны, что может быть связано с высокой элюирующей силой подвижной фазы за счет большого содержания ацетонитрила (рис. 5.1 А).

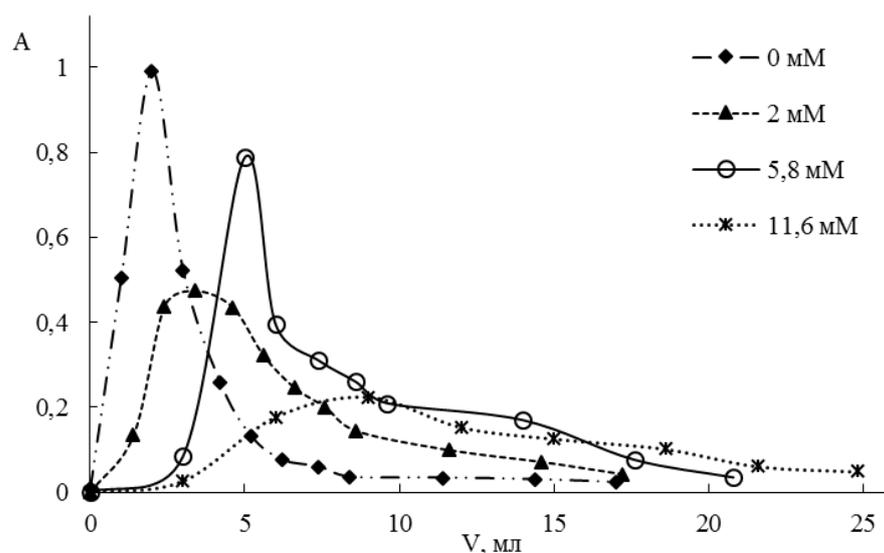


**Рис. 5.1.** Кривые элюирования Тартразина (75 мкг) и Желтого «солнечный закат» (75 мкг). **А:** раствор элюента содержит  $\text{H}_2\text{O} : \text{AcCN}$  9 : 1,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (5,7 мМ), рН 3; **Б:** раствор элюента содержит 2,5%  $\text{AcCN}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (5,7 мМ), рН 3.

Снижение содержания ацетонитрила до 2,5% позволило разделить эти красители (рис. 5.1 Б). Однако, пик ЖЗ, который выходил вторым, слишком размыт, поэтому для улучшения условий разделения изучено влияние других компонентов подвижной фазы.

**Влияние концентрации  $KH_2PO_4$ .** На примере ТАР изучено влияние концентрации дигидрофосфата калия на его элюирование (рис. 5.2). Как видно из рисунка при увеличении концентрации дигидрофосфата калия время удерживания красителя растет. Скорее всего, это связано с «высаливающим эффектом», то есть повышение концентрации соли приводит к усилению взаимодействия сорбат-сорбент, поэтому время выхода красителя увеличивается.

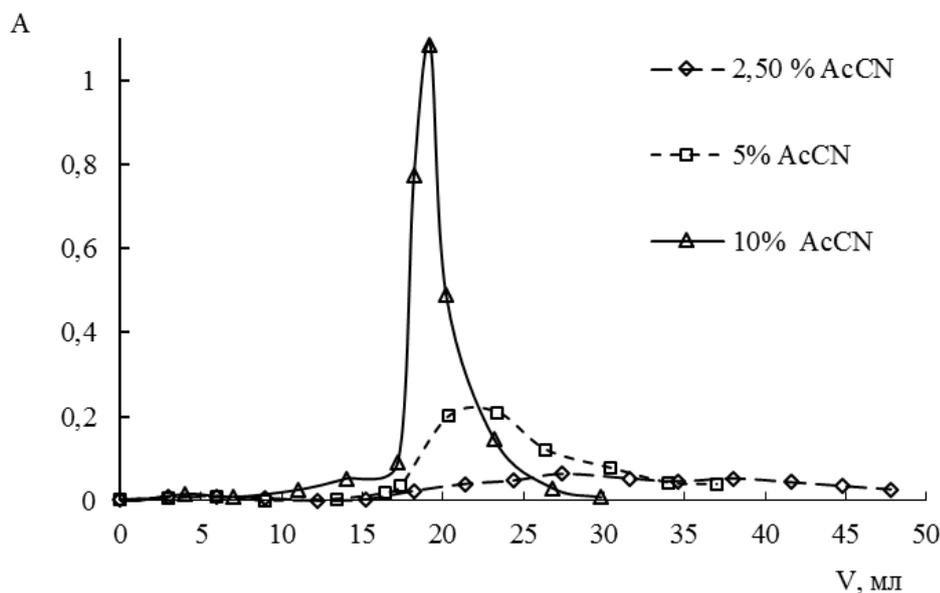
Для дальнейших исследований оптимальной выбрана концентрация дигидрофосфата калия равная 2 мМ.



**Рис. 5.2.** Кривые элюирования ТАР (75 мкг), 2,5% АсСН, рН 3, при различных содержаниях дигидрофосфата калия.

**Влияние содержания ацетонитрила.** С использованием подвижной фазы: 2,5% АсСН,  $KH_2PO_4$  (2 мМ), рН 3 возможно разделение ТАР и ЖЗ. Однако, в этих условиях пик ЖЗ слишком размыт, поэтому изучено влияние концентрации ацетонитрила на выход ЖЗ.

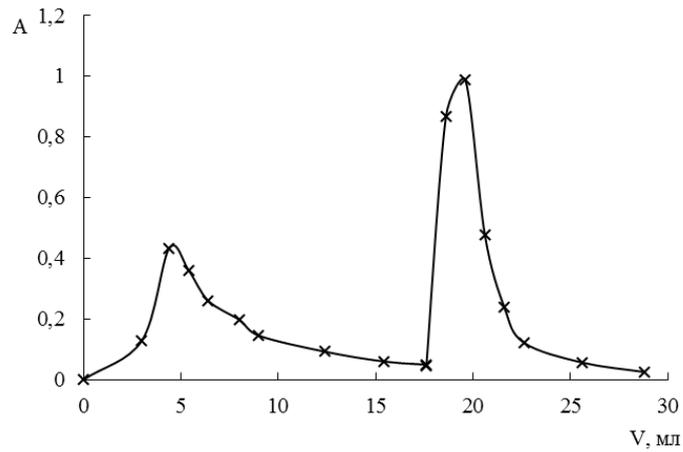
На рис. 5.3 представлены кривые элюирования ЖЗ с градиентным элюированием, а именно с 1 по 17 мл концентрация AcCN составила 2,5%, а с 18 мл концентрации – 2,5%, 5%, 10% AcCN.



**Рис. 5.3.** Кривая элюирования ЖЗ (75 мкг). Раствор элюента: с 1 по 17 мл элюент 1: 2,5% AcCN, 2 мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 3, с 18 мл элюент 2: различной концентрации AcCN, 2 мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 3.

Как видно из рис. 5.3 увеличение концентрации AcCN способствует сокращению времени выхода красителя и изменению формы хроматографического пика. В дальнейшем для разделения смеси ТАР и ЖЗ применяли градиентное элюирование, а именно смену элюента на 18 мл (после полного выхода ТАР) на элюент, содержащий 10% AcCN.

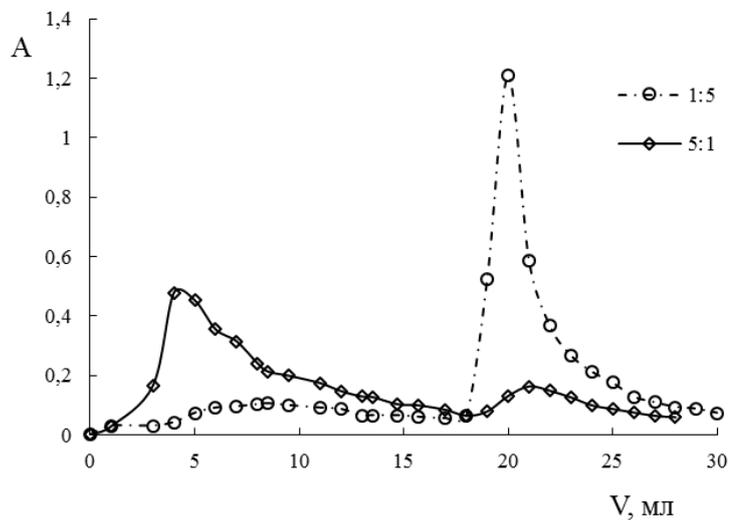
Полученные результаты опробованы на модельном растворе смеси при соотношении 1:1 (рис. 5.4.), каждый краситель детектировали при максимуме его поглощения. В оптимальных условиях возможно разделение смеси красителей на мини-колонке. При этом время эксперимента сократилось в два раза, по сравнению с условиями, приведёнными на рис. 5.1 Б.



**Рис. 5.4.** Кривая элюирования смеси Тартразина и Желтого «солнечный закат» в соотношении 1:1 (50 мкг). Раствор элюента: с 1 по 17 мл элюент 1: 2,5% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3, с 18 мл элюент 2: 10% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3.

Установлено, что разделение ТАР и ЖЗ возможно также при их соотношении 1:2 и 1:5 (рис. 5.5).

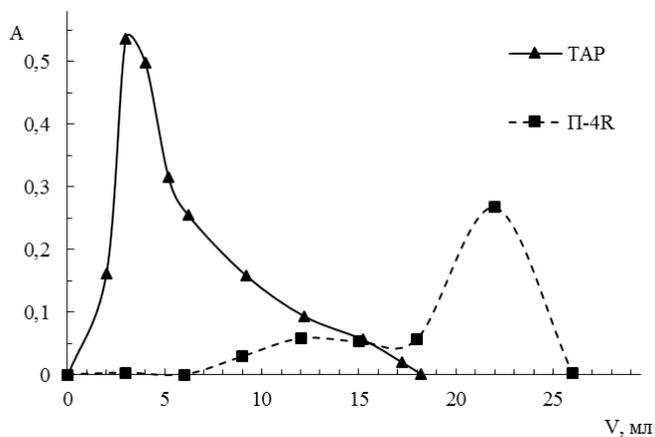
На основании полученных результатов можно рекомендовать разработанный подход не только для разделения, но и определения красителей.



**Рис. 5.5.** Кривые элюирования смеси Тартразина и Желтого «солнечный закат» в соотношении 1:5 (20 и 100 мкг) и 5:1. Раствор элюента: с 1 по 18 мл элюент 1: об. 2,5% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3, с 19 мл элюент 2: 10% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3.

По полученным данным построены градуировочные зависимости площади пика (S) от концентрации для ТАР и ЖЗ (ТАР:  $y=2,2395x$ ,  $r = 0,9992$ ; ЖЗ:  $y = 3,0426x$ ,  $r = 0,9983$   $x$  – концентрация, мкг/мл). Градуировочные зависимости ТАР и ЖЗ линейны в диапазоне 2-20 мкг/мл. Предел обнаружения для ТАР и ЖЗ составило 0,15 и 0,11 мкг/мл соответственно.

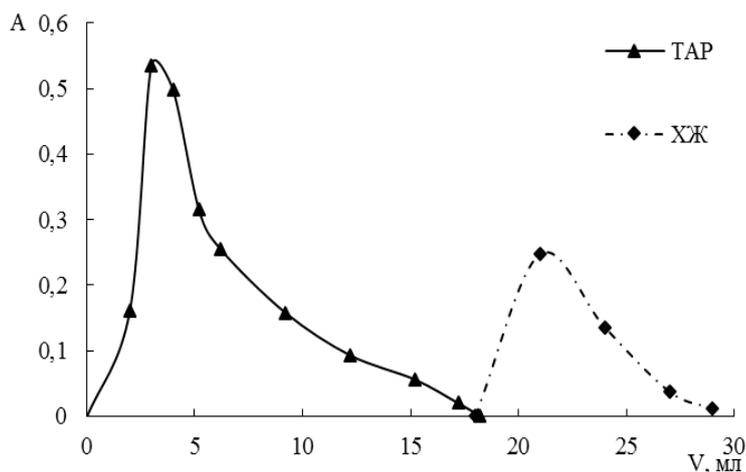
**Разделение смесей других красителей.** В разработанных условиях изучено хроматографическое поведение красителя П-4R. На кривых зависимости сорбции от кислотности среды (рис. 3.7) видно, что степень извлечения при pH 3 для ТАР, ЖЗ и П-4R 10%, 26% и 20% соответственно. Следовательно, в этих условиях можно было надеяться на разделение П-4R и ЖЗ. Однако, как видно из рис. 5.6, при пропускании подвижной фазы 1, элюируется лишь небольшая часть введенного красителя П-4R, а основная часть выходит только при смене подвижной фазы. Для сравнения приведена кривая элюирования ТАР. Таким образом, оказалось, что возможно разделить пару ТАР и П-4R и невозможно разделить ЖЗ и П-4R. Вероятно, это связано с тем, что у ЖЗ и П-4R близкие факторы гидрофобности (табл. 3.1).



**Рис. 5.6.** Кривые элюирования Тартразина (75 мкг) и Понсо 4R (75 мкг). Раствор элюента: с 1 по 17 мл элюент 1: об. 2,5% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, pH 3, с 18 мл элюент 2: 10% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, pH .

В условиях градиентного элюирования подвижными фазами 1 и 2, получена кривая элюирования ХЖ. Согласно полученным ранее данным, на (рис. 3.7),

сорбция ХЖ при рН 3 равна 75%, поэтому можно было предположить, что хинофталоновый краситель можно разделить с азокрасителями. Кривая элюирования ХЖ представлена на рис. 5.7, и сравнена с кривой элюирования ТАР. На основании рис. 5.9 можно сделать вывод, что возможно разделение смеси ХЖ и ТАР. Однако, в данных условиях невозможно разделить ХЖ, ЖЗ и П-4R, т.к. времена выхода совпадают.



**Рис. 5.7.** Кривые элюирования Тартразина (75 мкг) и Хинолинового желтого (75 мкг). Раствор элюента: с 1 по 17 мл элюент 1: 2,5% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3, с 18 мл элюент 2: 10% АсСN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3.

Таким образом, можно сделать вывод, что можно разработать условия количественного определения таких пар красителей как ТАР и ЖЗ, ТАР и П-4R, ТАР и ХЖ.

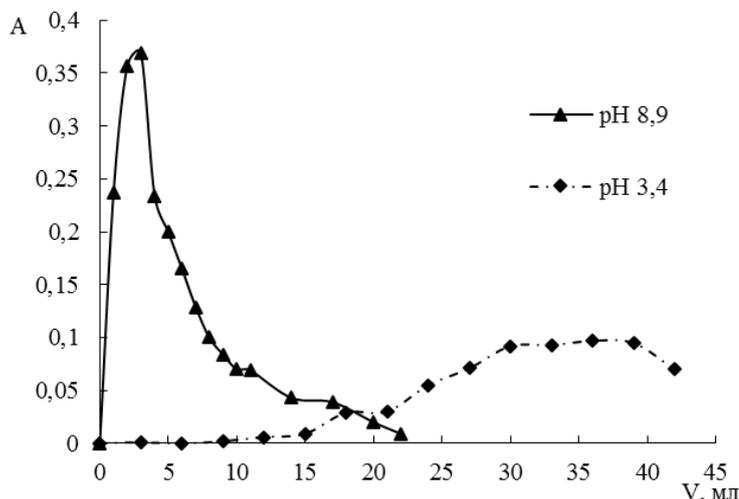
## 5.2. Разделение синтетических пищевых красителей в присутствии ион-парного реагента

Разделение анионных пищевых красителей успешно проводят в режиме ИП ОФ ВЭЖХ. В качестве ион-парного реагента выбран бромид. цетилтриметиламмония (ЦТМАБ). Наличие большого углеводородного радикала обеспечивает достаточно сильное удерживание синтетических пищевых красителей, что позволяет проводить разделение и определение красителей в

смесях. Инертность соли четвертичного аммониевого основание по отношению к остаточным силанольным группам на поверхности сорбента выгодно отличает этот реагент от алкиламинов и позволяет продлить срок эксплуатации хроматографической колонки.

В работе исследована возможность разделения красителей на мини-колоке с сорбентом ХМК-С16 в присутствии ион-парного реагента. Основными параметрами, способными оказывать существенное влияние на хроматографическое поведение анализов являются значение рН элюента, концентрация ион-парного реагента и концентрация электролита.

**Влияние кислотности подвижной фазы.** Изучено влияние рН элюента на удерживание ТАР при постоянной концентрации фосфатного буфера.

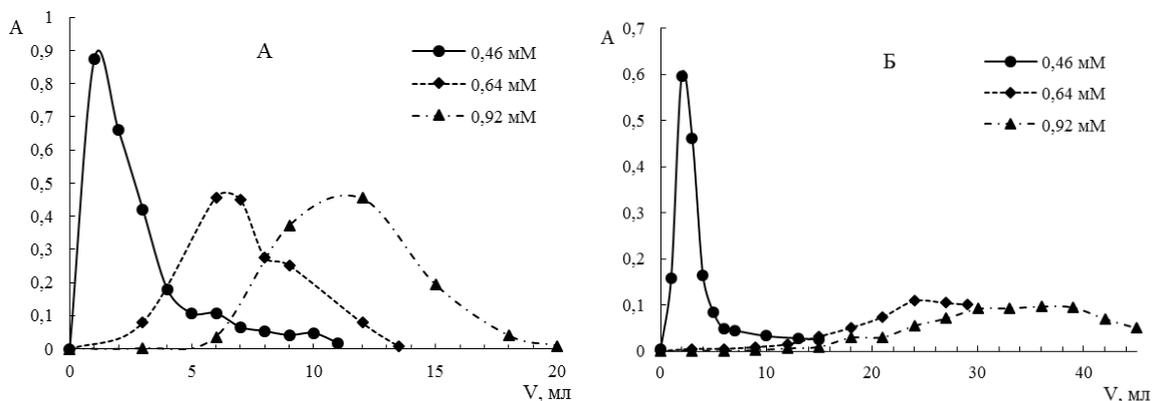


**Рис. 5.8.** Кривая элюирования Тартразина (75 мкг). Состав элюента: 0,92 мМ ЦТМАБ, (45:55) ацетонитрил, фосфатный буфер (2,3 мМ).

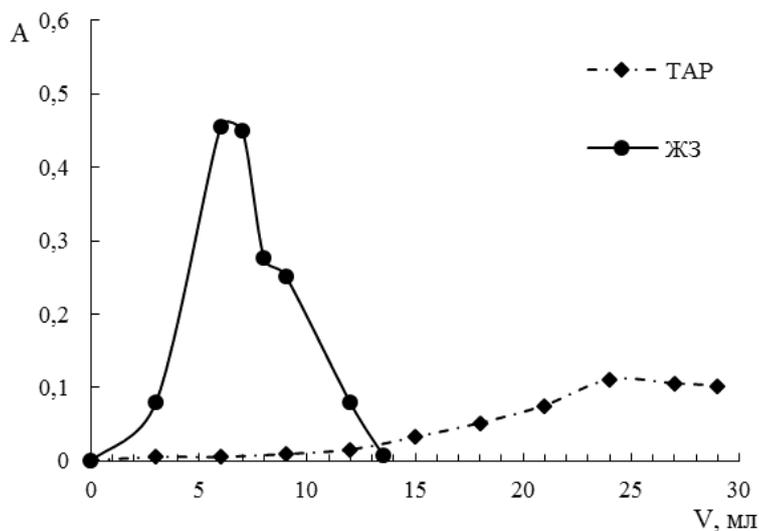
Как видно из рис. 5.8 с ростом значения рН элюента уменьшается удерживание красителей на сорбенте, что связано с увеличением элюирующей способности подвижной фазы за счет диссоциации гидрофосфат иона.

**Влияние концентрации ион-парного реагента.** Изучение влияния концентрации ЦТМАБ проводили при оптимальном значении рН. Установлено,

что при увеличении концентрации ион-парного реагента усиливается удерживание красителей (рис. 5.9).



**Рис. 5.9.** Кривая элюирования Желтого «солнечный закат» (А) и Тартразина (Б) при различной концентрации цетилтриметиламмония бромиды. Состав элюента: ЦТМАБ (45:55) ацетонитрил, фосфатный буфер (2,3 мМ) рН 3,6.



**Рис. 5.10.** Кривая элюирования Тартразина и Желтого «солнечный закат». Состав элюента: ЦТМАБ (0,64 мМ), (45:55) ацетонитрил : фосфатный буфер (2,3 мМ) рН 3,6.

Из представленных рис. 5.10 видно, что при концентрациях ЦТМАБ > 0,64 мМ происходит обращение селективности ТАР и ЖЗ по сравнению с режимом ОФ ВЭЖХ., что согласуется с литературным данными.

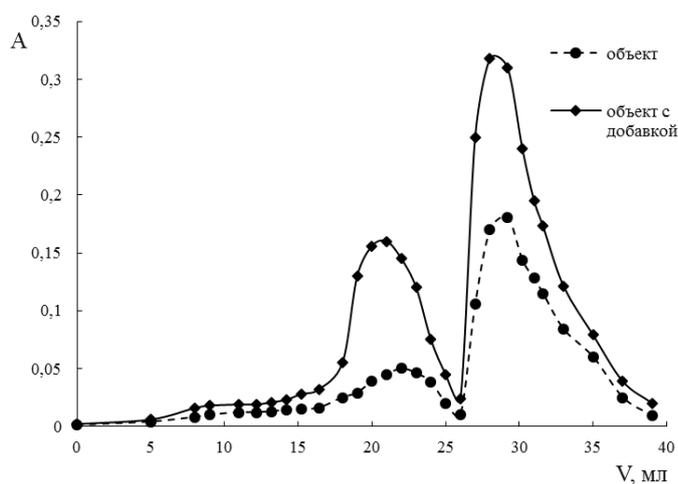
Следовательно, основные закономерности хроматографического поведения изученных красителей на мини-колонке идентичны закономерностям ИП ОФ ВЭЖХ. Во-первых, наблюдается зависимость от концентрации ион-парного реагента., во-вторых, идет обращение ряда селективности удерживания красителей по сравнению с режимом ОФ ВЭЖХ. Но к сожалению, разработать методику разделения и определения синтетических пищевых красителей в подобной системе оказалось невозможно, так как хроматографические параметры плохо воспроизводились.

### **5.3. Методика определения красителей в напитке «Festival»**

Для оценки возможности использования разработанного подхода – сорбционного выделения красителей на мини-колонке, заполненной сорбентом ХМК-С16 и последующего их хроматографического разделения и определения – для анализа реальных объектов проведено определение красителей в газированном напитке «Festival». В его составе заявлена смесь красителей ТАР (Е102) и ХЖ (Е104).

Аликвоту анализируемого образца (4,5 мл) помещали в градуированную пробирку, добавляли 0,5 мл 1М HCl и с помощью перистальтического насоса пропускали через мини-колонку со скоростью 1 мл/мин. Контролировали фракцию раствора после прохождения через колонку спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность прошедшего раствора при максимальных длинах волн поглощения каждого красителя.

Через колонку с заранее извлеченным в оптимальных условиях красителем пропускали раствор элюента со скоростью 1 мл/мин, используя перистальтический насос. Так как реальный объект содержит мешающие вещества, при пропускании 2,5% AcCN Тартразин не элюировался. Поэтому использовали элюент с большим содержанием ацетонитрила: 5% AcCN, 2 мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 3. Затем проводили смену состава подвижной фазы для элюирования ЖЗ (рис. 5.11).



**Рис. 5.11.** Кривые элюирования напитка «Festival». Раствор элюента: с 1 по 18 мл элюент 1: 2.5% AcCN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3, с 19 мл элюент 2: 5% AcCN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3, с 26 мл элюент 3: 10% AcCN, 2 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, рН 3.

Концентрацию красителей определяли по градуировочному графику. Правильность предлагаемой методики проверена методом «введено-найдено» (табл. 5.1).

**Таблица 5.1.** Результаты определения Тартразина и Желтого «солнечный закат» в напитке «Festival» ( $n = 3, P = 0,95$ )

Введено, мкг/мл		Найдено, мкг/мл		$s_r$	
ТАР	ЖЗ	ТАР	ЖЗ	ТАР	ЖЗ
0	0	1,2 ± 0,2	4,4 ± 0,3	0,10	0,04
4	4	5,1 ± 0,5	8,3 ± 0,5	0,07	0,04

\*

\*

\*

Таким образом, на основании систематического исследования сорбции синтетических анионных пищевых красителей различных классов реализовано сочетание сорбционного концентрирования и последующего определения

красителей на поверхности ХМК-С16 методом СДО. Разработаны методики определения красителей в ряде объектов без предварительной пробоподготовки, отличающиеся экспрессностью, экономичностью и простотой аппаратного оформления. Чувствительность определения не ниже известных методик.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое изучение сорбции синтетических анионных пищевых красителей различных классов: азокрасителей (ЖЗ, ТАР, П-4R), хинофталонового (ХЖ) и трифенилметанового красителя (ЗП) на сорбентах различной природы: оксиде алюминия, пенополиуретане, кремнеземах, химически модифицированных амино-группами и группами ЧАО, а также на неполярных сорбентах — кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами (ХМК-С16) и сверхсшитом полистироле (ССПС). Выявлены и объяснены особенности сорбции в зависимости от кислотности и ионной силы растворов, природы сорбентов, а также концентрации и структуры красителей.
2. Предложены и обоснованы возможные механизмы сорбции красителей из водных растворов. Установлено обращение рядов селективности извлечения красителей на оксиде алюминия и неполярных сорбентах (ХМК-С16 и ССПС). По эффективности извлечения красителей сорбенты можно расположить в ряд ССПС >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ХМК-С16 > ППУ для азокрасителей, для ЗП и ХЖ: ССПС > ХМК-С16 >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ППУ.
3. Методом спектроскопии диффузного отражения изучены спектральные характеристики сорбированных красителей. Установлено изменение спектральных характеристик трифенилметанового красителя (ЗП) на поверхности изученных сорбентов, а также азокрасителей на ППУ и оксиде алюминия по сравнению с водными растворами.
4. Предложен способ сорбционного концентрирования красителей в статическом режиме и их последующего определения на поверхности сорбентов методом спектроскопии диффузного отражения. Установлено, что наибольшая чувствительность сорбционно-спектроскопического метода достигается при использовании ХМК-С16. Показано, что при обработке спектров диффузного отражения хемометрическими методами (множественной линейной регрессии и методом проекции на латентные структуры) возможно определение красителей в смесях при их соотношениях от 1:1 до 1:2.

5. Разработаны методики сорбционно-спектроскопического определения красителей в напитках и в капсуле лекарственного препарата. Пределы обнаружения ТАР, ХЖ, ЖЗ, П-4R и ЗП при извлечении из 10,0 мл раствора составили 0,06, 0,04, 0,05, 0,05 и 0,02 мг/л соответственно.
6. Разработан способ динамического сорбционного концентрирования красителей из больших объемов (1-2 л) разбавленных растворов ( $\sim 10^{-8}$  М) с использованием оксида алюминия (для азокрасителей) и ХМК-С16 (для ЗП) и последующего их определения на поверхности сорбентов методом СДО. Коэффициенты концентрирования азокрасителей и ЗП составили  $5 \cdot 10^3$  и  $1,0 \cdot 10^4$  соответственно. Пределы обнаружения ЖЗ и ЗП с учетом концентрирования на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  составили 3 мкг/л и 1,5 мкг/л соответственно, ЗП на ХМК-С16 — 0,3 мкг/л.
7. Реализовано сочетание сорбционного извлечения, разделения ТАР и ЖЗ, ТАР и П-4R, ТАР и ХЖ на мини-колонке, заполненной ХМК-С16 и последующего спектрофотометрического детектирования. Предложенный подход использован при определении ТАР и ЖЗ в напитке.

## СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

- СДО – спектроскопия диффузного отражения;
- ФАО – продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН;
- ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения;
- ДСП – допустимое суточное потребление;
- МУП – максимальный уровень в продуктах;
- ЕС – Европейский союз;
- ТАР – Тартразин;
- ХЖ – Хинолиновый желтый;
- ЖЗ – Желтый «солнечный закат» FCF;
- АЗР – Азорубин;
- АМ – Амарант;
- П-4R – Понсо 4R;
- КР ОЧ – Красный очаровательный АС;
- ИНД – Индигокармин;
- СБ – Синий блестящий;
- З-S – Зеленый S;
- ЗП – Зеленый прочный FCF;
- ПАВ – поверхностно-активные вещества;
- ХМК – химически модифицированный кремнезем;
- ССПС – сверхсшитый полистирол;
- ППУ – пенополиуретан;
- ГОСТ – государственный стандарт;
- МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки;
- CLS – классический метод наименьших квадратов;
- PLS – проекции на латентные структуры;
- PCR – регрессия на главные компоненты;
- НPSAM – «N-point» стандартный метод добавок;
- HLA/GO – многофакторный метод калибровки;

MCR-ALS – многомерный разрешение кривой методом чередующихся наименьших квадратов;

ITFA – итерационный целевой факторный анализ;

U-PCA-RBL – развернутый анализ главных компонент, связанный с остаточной билинеаризацией;

PC-RBF-ANN – главная компонента - радиально-базисная функция - искусственная нейронная сеть;

BLLS/RBL – билинейные наименьшие квадраты / остаточная билинеаризация;

PARAFAC – параллельный факторный анализ;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

ОФ ВЭЖХ – ион-парная высокоэффективная жидкостная хроматография;

ИП ВЭЖХ – обращено-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография;

ТСХ – тонкослойная хроматография;

УВЭЖХ – ультра-высокоэффективная жидкостная хроматография;

UV-vis – ультрафиолетовой-видимой области;

DAD – диодно-матричные;

PDA – фотодиодные;

MS – масс-спектрометрия;

ES-MS – масс-спектрометрия с электрораспылением;

MS/MS – тандемная масс-спектрометрия;

DAD-ESI-MS – масс-спектроскопий детектор с электроспрей-ионизацией;

ESI-MS/MS – тандемный масс-спектроскопий детектор с ионизацией электрораспылением;

DAD-IT-TOF/MS – масс-спектроскопический детектор ионных ловушек-времяпролетный;

ЦТМАБ – цетилтимиламмония бромид;

F – функция Кубелки – Мунка;

R, % – степень извлечения;

D – коэффициент распределения;

$c_{\min}$  – предел обнаружения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 52481-2010. Красители пищевые. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2011. – 12 с.
2. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: Энциклопедия. – СПб.: ГИОРД, 2004. 808 с.
3. СанПин 2.3.2.1293-03. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. – М.: Минздрав России, 2003. – 416 с.
4. СанПин 2.3.2.1078-01. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. – М.: Минздрав России, 2001. – 180 с.
5. Болотов В. М., Нечаев А. П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. – СПб.: ГИОРД, 2008. 240 с.
6. Artificial colours in local and imported food products. Confectionery (imported only). Sauces and pastes. Food Authority. NSW government. May 2014. P. 3-25.
7. Бессонов В.В. Система контроля использования красителей при производстве пищевых продуктов в Российской Федерации. Порядок выбора объектов исследования // Вопросы питания. – 2010. – Т. 76. – №1. – С. 59 – 65.
8. Bateman B., Warner J. O., Hutchinson E., Dean T., Rowlandson P., Gant C., Grundy J., Fitzgerald C., Stevenson J. The effects of a double blind, placebo controlled, artificial food colourings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children // Archives of Disease in Childhood. – 2004. – V. 89. – №. 6. – P. 506-511.
9. McCann D., Barrett A., Cooper A., Crumpler D., Dalen L., Grimshaw K., Kitchin E., Lok K., Porteous L., Prince E. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial // The Lancet. – 2007. – V. 370. – №. 9598. – P. 1560-1567.

10. Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and the Council of 16 December 2008 on food additives. Official Journal of the European Union L 354. P. 16–33.
11. Food and Drug Administration (2011b). Background document for the Food Advisory Committee: Certified color additives in food and possible association with attention deficit hyperactivity disorder in children. March 30–31. 2011.
12. Oplatońska-Stachowiak M., Elliott C. T. Food Colours: Existing and Emerging Food Safety Concerns // Critical reviews in food science and nutrition. 2015. №. just-accepted. P. 1-93.
13. Sorouraddin M. H., Saadati M. A simple fabrication of portable diffuse reflectometer for simultaneous analysis of common food dyes // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V. 145. – №. 1. – P. 367-372.
14. Sorouraddin M. H., Rostami A., Saadati M. A simple and portable multi-colour light emitting diode based photocolourimeter for the analysis of mixtures of five common food dyes // Food Chemistry. – 2011. – V. 127. – №. 1. – P. 308-313.
15. McKone H. T., Nelson G. J. Separation and identification of some FD&C dyes by TLC. // Journal of Chemical Education. – 1976. – V. 53. – №. 11. – P. 722.
16. Harada K. I., Masuda K., Suzuki M., Oka H. Separation and identification of food dyes by thin-layer chromatography/liquid secondary ion mass spectrometry // Biological mass spectrometry. – 1991. – V. 20. – №. 9. – P. 522-528.
17. Oka H., Ikaia Y., Ohno T., Kawamura N., Hayakawa J., Harada K. I., Suzuki M. Identification of unlawful food dyes by thin-layer chromatography-fast atom bombardment mass spectrometry // Journal of Chromatography A. – 1994. – V. 674. – №. 1. – P. 301-307.
18. Hofer K., Jenewein D. Quick spectrophotometric identification of synthetic food colorants by linear regression analysis // Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A. – 1997. – V. 204. – №. 1. – P. 32-38.

19. Dixon E. A., Renyk G. Isolation, separation and identification of synthetic food colors //Journal of Chemical Education. – 1982. – V. 59. – №. 1. – P. 67-69.
20. Gan T. Sun J., Meng W., Song L., Zhang Y. Electrochemical sensor based on graphene and mesoporous TiO<sub>2</sub> for the simultaneous determination of trace colourants in food //Food chemistry. – 2013. – V. 141. – №. 4. – P. 3731-3737.
21. Vidotti E. C., Cancino J.C., Oliveira C.C., Rollemberg M.C.E. Simultaneous determination of food dyes by first derivative spectrophotometry with sorption onto polyurethane foam //Analytical Sciences. – 2005. – V. 21. – №. 2. – P. 149-153.
22. Coelho T. M., Vidotti E. C., Rollemberg M. C., Medina A. N., Baesso M. L., Cella N., Bento A. C. Photoacoustic spectroscopy as a tool for determination of food dyes: comparison with first derivative spectrophotometry //Talanta. – 2010. – V. 81. – №. 1. – P. 202-207.
23. Chow A., Branagh W., Chance J. Sorption of organic dyes by polyurethane foam //Talanta. – 1990. – V. 37. – №. 4. – P. 407-412.
24. Khanavi M., Hajimahmoodi M., Ranjbar A. M., Oveisi M. R., Ardekani M. R. S., Mogaddam G. Development of a green chromatographic method for simultaneous determination of food colorants //Food Analytical Methods. – 2012. – V. 5. – №. 3. – P. 408-415.
25. Li X. Q., Zhang Q. H., Ma K., Li H. M., Guo Z. Identification and determination of 34 water-soluble synthetic dyes in foodstuff by high performance liquid chromatography–diode array detection–ion trap time-of-flight tandem mass spectrometry //Food chemistry. – 2015. – V. 182. – P. 316-326.
26. Cobzac S. C., Casoni D., Fazakaş A. L., Sârbu C. Determination of food synthetic dyes in powders for jelly desserts using slit-scanning densitometry and image analysis methods //Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. – 2012. – V. 35. – №. 10. – P. 1429-1443.

27. Kirschbaum J., Krause C., Brückner H. Liquid chromatographic quantification of synthetic colorants in fish roe and caviar //European Food Research and Technology. – 2006. – V. 222. – №. 5-6. – P. 572-579.
28. Yoshioka N., Ichihashi K. Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection //Talanta. – 2008. – V. 74. – №. 5. – P. 1408-1413.
29. Bonan S., Fedrizzi G., Menotta S., Elisabetta C. Simultaneous determination of synthetic dyes in foodstuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector //Dyes and Pigments. – 2013. – V. 99. – №. 1. – P. 36-40.
30. Huang H. Y., Shih Y. C., Chen Y. C. Determining eight colorants in milk beverages by capillary electrophoresis //Journal of chromatography A. – 2002. – V. 959. – №. 1. – P. 317-325.
31. Karanikolopoulos G., Gerakis A., Papadopoulou K., Mastrantoni I. Determination of synthetic food colorants in fish products by an HPLC-DAD method //Food chemistry. – 2015. – V. 177. – P. 197-203.
32. Ni Y., Wang Y., Kokot S. Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics //Talanta. – 2009. – V. 78. – №. 2. – P. 432-441.
33. Hajimahmoodi M., Afsharimanesh M., Moghaddam G., Sadeghi N., Oveisi M. R., Jannat B., Pirhadic E., Mazdehc F. Z., Kanan H. Determination of eight synthetic dyes in foodstuffs by green liquid chromatography //Food Additives & Contaminants: Part A. – 2013. – V. 30. – №. 5. – P. 780-785.
34. Tang B., Xi C., Zou Y., Wang G., Li X., Zhang L., Chend D., Zhang J. Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography //Journal of Chromatography B. – 2014. – V. 960. – P. 87-91.

35. Zhang Y., Zhou H., Wang Y., Wu X., Zhao Y. Simultaneous Determination of Seven Synthetic Colorants in Wine by Dispersive Micro-Solid-Phase Extraction Coupled with Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography //Journal of chromatographic science. – 2014. – P. bmu042.
36. Huang H. Y., Chiu C. W., Sue S. L., Cheng C. F. Analysis of food colorants by capillary electrophoresis with large-volume sample stacking //Journal of Chromatography A. – 2003. – V. 995. – №. 1. – P. 29-36.
37. Хальзова С. А., Зяблов А. Н., Селеменев В. Ф. Определение синтетических красителей методом ТСХ //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – №. 3-С. – С. 544-547.
38. ГОСТ Р 52470-2005. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. – М.: Стандартинформ, 2006. – 28 с.
39. ГОСТ Р 52671-2006. Продукты пищевые. Методы идентификации и массовой доли синтетических красителей в карамели. – М.: Стандартинформ, 2007. – 24 с.
40. ГОСТ Р 52825-2007. Продукты пищевые. Метод определения наличия синтетических красителей в пряностях. – М.: Стандартинформ, 2008. – 13 с.
41. ГОСТ Р 54491-2011. Консервы фруктовые. Метод определения наличия хинолиновых, триарилметановых и азокрасителей. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
42. Jaworska M., Szulińska Z., Wilk M., Anuszevska E. Separation of synthetic food colourants in the mixed micellar system: Application to pharmaceutical analysis //Journal of Chromatography A. – 2005. – V. 1081. – №. 1. – P. 42-47.
43. Komissarchik S., Nyanikova G. Test systems and a method for express detection of synthetic food dyes in drinks //LWT-Food Science and Technology. – 2014. – V. 58. – №. 2. – P. 315-320.

44. Tuzimski T. Determination of sulfonated water-soluble azo dyes in foods by SPE coupled with HPTLC-DAD //JPC-Journal of Planar Chromatography-Modern TLC. – 2011. – V. 24. – №. 4. – P. 281-289.
45. Tuzimski T., Woźniak A. Application of solid-phase extraction and planar chromatography with diode-array detection to the qualitative and quantitative analysis of dyes in beverages //JPC-Journal of Planar Chromatography-Modern TLC. – 2008. – V. 21. – №. 2. – P. 89-96.
46. Sun H., Sun N., Li H., Zhang J., Yang Y. Development of multiresidue analysis for 21 synthetic colorants in meat by microwave-assisted extraction–solid-phase extraction–reversed-phase ultrahigh performance liquid chromatography //Food Analytical Methods. – 2013. – V. 6. – №. 5. – P. 1291-1299.
47. de Andrade F. I., Guedes M. I. F., Vieira Í. G. P., Mendes F. N. P., Rodrigues P. A. S., Ávila M. M. M., Maia C. S. C., de Matos Ribeiro L. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC //Food chemistry. – 2014. – V. 157. – P. 193-198.
48. Thompson C. O., Trenerry V. C. Determination of synthetic colours in confectionery and cordials by micellar electrokinetic capillary chromatography //Journal of Chromatography A. – 1995. – V. 704. – №. 1. – P. 195-201.
49. Capitan-Vallvey L. F., Valencia M. C., Nicolás E. A. Flow injection analysis with on-line solid phase extraction for spectrophotometric determination of ponceau 4R and its subsidiary unsulfonated dye in sweets and cosmetic products //Microchimica Acta. – 2002. – V. 138. – №. 1-2. – P. 69-76.
50. Lawrence J. F., Lancaster F. E., Conacher H. B. S. Separation and detection of synthetic food colors by ion-pair high-performance liquid chromatography //Journal of Chromatography A. – 1981. – V. 210. – №. 1. – P. 168-173.
51. Capitan F., Capitán-Vallvey L. F., Fernandez M. D., De Orbe I., Avidad R. Determination of colorant matters mixtures in foods by solid-phase spectrophotometry //Analytica chimica acta. – 1996. – V. 331. – №. 1. – P. 141-148.

52. Ashkenazi P., Yarnitzky C., Cais M. Determination of synthetic food colours by means of a novel sample preparation system // *Analytica chimica acta*. – 1991. – V. 248. – №. 1. – P. 289-299.
53. Bişgin A. T., Narin İ., Uçan M. Determination of sunset yellow (E110) in foodstuffs and pharmaceuticals after separation and preconcentration via solid-phase extraction method // *International Journal of Food Science & Technology*. – 2015. – V. 50. – №. 4. – P. 919-925.
54. Qi P., Lin Z. H., Chen G. Y., Xiao J., Liang Z. A., Luo L. N., Zhou J., Zhang X. W. Fast and simultaneous determination of eleven synthetic color additives in flour and meat products by liquid chromatography coupled with diode-array detector and tandem mass spectrometry // *Food chemistry*. – 2015. – V. 181. – P. 101-110.
55. Li H., Sun N., Zhang J., Liang S., Sun H. Development of a matrix solid phase dispersion-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method for multiresidue analysis of 25 synthetic colorants in meat products // *Analytical Methods*. – 2014. – V. 6. – №. 2. – P. 537-547.
56. Liu X., Yang J. L., Li J. H., Li X. L., Li J., Lu X. Y., Shen J.Z., Wang Y. W., Zhang Z. H. Analysis of water-soluble azo dyes in soft drinks by high resolution UPLC–MS // *Food Additives & Contaminants: Part A*. – 2011. – V. 28. – №. 10. – P. 1315-1323.
57. Yang Y., Zhang J., Shao B. Quantitative analysis of fourteen synthetic dyes in jelly and gummy candy by ultra performance liquid chromatography // *Analytical Methods*. – 2014. – V. 6. – №. 15. – P. 5872-5878.
58. Feng F., Zhao Y., Yong W., Sun L., Jiang G., Chu X. Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry // *Journal of Chromatography B*. – 2011. – V. 879. – №. 20. – P. 1813-1818.
59. Ji C., Feng F., Chen Z., Chu X. Highly sensitive determination of 10 dyes in food with complex matrices using SPE followed by UPLC-DAD-tandem mass

- spectrometry //Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. – 2011. – V. 34. – №. 2. – P. 93-105.
60. Unsal Y. E., Soylak M., Tuzen M. Column solid-phase extraction of sunset yellow and spectrophotometric determination of its use in powdered beverage and confectionery products //International Journal of Food Science & Technology. – 2012. – V. 47. – №. 6. – P. 1253-1258.
61. Zargar B., Parham H., Hatamie A. Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles //Chemosphere. – 2009. – V. 76. – №. 4. – P. 554-557.
62. Tavakoli M., Shemirani F., Hajimahmoodi M. Magnetic mixed hemimicelles solid-phase extraction of three food colorants from real samples //Food Analytical Methods. – 2014. – V. 7. – №. 1. – P. 100-108.
63. Greenway G. M., Kometa N., Macrae R. The determination of food colours by HPLC with on-line dialysis for sample preparation //Food chemistry. – 1992. – V. 43. – №. 2. – P. 137-140.
64. Дмитриенко С. Г. Пенополиуретан. Старый знакомый в новом качестве. // Соросовский образовательный журнал. 1998. №8. С.65-70.
65. Дмитриенко С. Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционное концентрирование и применение в химическом анализе. М., 2010, 264 с.
66. Werbowesky R., Chow A. Extraction of azo dyes by polyurethane foam //Talanta. – 1996. – V. 43. – №. 2. – P. 263-274.
67. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Малиновская Н.В., Рунов В.К. Сорбция сульфоталеиновых красителей пенополиуретанами. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 709-712.
68. Тюкавкина Н.А., Литвиенко В.И., Шостаковский М. Ф. Хроматография на полиамидных сорбентах в органической химии. — Новосибирск: Наука, 1973. — 176 с.
69. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир. 1973. — 184 с.

70. Структура и свойства адсорбентов и катализаторов. П/ред Б.Г.Линсена. — М.: Мир. 1973. —654 с.
71. Химия привитых поверхностных соединений. П/ред Г.В.Лисичкина, — М.: Физматлит, 2003. — 592 с.
72. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ./ Под ред. Прянишникова, М.: Мир, 1982. Т. 1, 2. 1127
73. Li W. J., Zhou X., Tong S. S., Jia Q. Poly(N-isopropylacrylamide-co-N, N'-methylene bisacrylamide) monolithic column embedded with  $\gamma$ -alumina nanoparticles microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of synthetic food dyes in soft drink samples //Talanta. – 2013. – V. 105. – P. 386-392.
74. Vargas A. M. M., Cazetta A. L., Martins A. C., Moraes J. C., Garcia E. E., Gauze G. F., Costa W. F., Almeida V. C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods //Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 181. – P. 243-250.
75. Vargas A. M. M., Martins A. C., Almeida V. C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (Delonix regia): analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology //Chemical engineering journal. – 2012. – V. 195. – P. 173-179.
76. Özacar M., Şengil İ. A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon //Adsorption. – 2002. – V. 8. – №. 4. – P. 301-308.
77. Rozada F., Calvo L. F., Garcia A. I., Martín-Villacorta J., Otero M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems //Bioresource technology. – 2003. – V. 87. – №. 3. – P. 221-230.

78. Wong Y. C., Szeto Y. S., Cheung W., McKay G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses //Process Biochemistry. – 2004. – V. 39. – №. 6. – P. 695-704.
79. Dotto G. L., Pinto L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic //Carbohydrate Polymers. – 2011. – V. 84. – №. 1. – P. 231-238.
80. Dotto G. L., Pinto L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: stirring rate effect in kinetics and mechanism //Journal of hazardous materials. – 2011. – V. 187. – №. 1. – P. 164-170.
81. Doğan M., Alkan M., Onganer Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite //Water, Air, and Soil Pollution. – 2000. – V. 120. – №. 3-4. – P. 229-248.
82. Doğan M., Alkan M. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite //Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 267. – №. 1. – P. 32-41.
83. Doğan M., Alkan M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite //Chemosphere. – 2003. – V. 50. – №. 4. – P. 517-528.
84. Panić V. V., Šešlija S. I., Nešić A. R., Veličković S. J. Adsorption of azo dyes on polymer materials //Hemijska industrija. – 2013. – V. 67. – №. 6. – P. 881-900.
85. Soylak M., Cihan Z. Solid-phase extraction of tartrazine on multiwalled carbon nanotubes for separation and enrichment //Toxicological & Environmental Chemistry. – 2013. – V. 95. – №. 4. – P. 559-566.
86. Liu F. J., Liu C. T., Li W., Tang A. N. Dispersive solid-phase microextraction and capillary electrophoresis separation of food colorants in beverages using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as both extractant and pseudostationary phase //Talanta. – 2015. – V. 132. – P. 366-372.
87. Luo X., Zhan Y., Tu X., Huang Y., Luo S., Yan L. Novel molecularly imprinted polymer using 1-( $\alpha$ -methyl acrylate)-3-methylimidazolium bromide as functional monomer for simultaneous extraction and determination of water-soluble acid dyes

- in wastewater and soft drink by solid phase extraction and high performance liquid chromatography //Journal of Chromatography A. – 2011. – V. 1218. – №. 8. – P. 1115-1121.
88. Long C., Mai Z., Yang Y., Zhu B., Xu X., Lu L., Zou X. Synthesis and characterization of a novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in chilli products by solid phase extraction and high performance liquid chromatography //Journal of Chromatography A. – 2009. – V. 1216. – №. 47. – P. 8379-8385.
89. Zhang Z., Wang L., Liu X., Zhang D., Zhang L., Li Q. Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based micro solid-phase filter membrane extraction for simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food //RSC Advances. – 2015. – V. 5. – №. 111. – P. 86445–86452.
90. Kong C., Fodjo E. K., Li D., Cai Y., Huang D., Wang Y., Shen X. Chitosan-based adsorption and freeze deproteinization: Improved extraction and purification of synthetic colorants from protein-rich food samples //Food chemistry. – 2015. – V. 188. – P. 240-247.
91. Li R., Jiang Z. T., Liu Y. H. Direct solid-phase spectrophotometric determination of tartrazine in soft drinks using  $\beta$ -cyclodextrin polymer as support //Journal of Food and Drug Analysis. – 2008. – V. 16. – №. 5. – P. 91-96.
92. Чибисова М.В., Березкин В.Г. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 2. 219-227.
93. Capitán-Vallvey L. F., Fernández M. D., De Orbe I., Avidad R. Simultaneous determination of the colorants tartrazine, ponceau 4R and sunset yellow FCF in foodstuffs by solid phase spectrophotometry using partial least squares multivariate calibration //Talanta. – 1998. – V. 47. – №. 4. – P. 861-868.

94. Capitan-Vallvey L. F., Fernández M. D., De Orbe I., Vilchez J. L., Avidad R. Simultaneous determination of the colorants sunset yellow FCF and quinoline yellow by solid-phase spectrophotometry using partial least squares multivariate calibration // *Analyst.* – 1997. – V. 122. – № 4. – P. 351-354.
95. Коренман И. Я., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю. Извлечение моноазокрасителей гидрофильными экстрагентами из водных сред. // *Вестник ВГУИТ.* – 2012. – № 3. – С.115-117.
96. Коренман И. Я., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Гусев А.В., Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. Экстракция сульфазокрасителей из водных сред с применением гидрофильных полимеров// *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.* – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 82-86.
97. Коренман И. Я., Суханов П.Т., А.С. Губин. Экстракционно-хроматографическое определение гидроксисульфосоединений// *Журн. аналит. химии.* –2006. – Т. 61. – № 1. – С. 24 - 28.
98. Коренман И. Я., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю. Влияние природы гидрофильного растворителя на эффективность концентрирования синтетических красителей из водных сред. // *Вестник ВГУИТ.* –2011. –№ 3. – С. 75-79.
99. Коренман И. Я., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю. Экстракционно-хроматографическое определение сульфазокрасителей в водных растворах. // *Журн. аналит. химии.* – 2010. – Т. 65. – № 5. – С. 475-480.
100. Коренман И. Я., Суханов П.Т., А.С. Губин. Экстракционно-хроматографическое определение пищевых красителей и их продуктов в пищевых объектах// *Аналитика и контроль.* – 2004. – Т. 8. –№ 4. – С. 355-360.
101. Коренман И. Я., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т. Экстракционное концентрирование и идентификация синтетических красителей в пищевых продуктах методом ТСХ// *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2010. – Т. 76. – № 6. – С.16-18.

102. Shokrollahi A., Abbaspour A., Ardekani Z. A., Malekhosseini Z., Alizadeh A. CPE–Paptode as a new technique for determination of dyes: application for determination of acid red 151// *Analytical Methods*. – 2012. – V. 4. – №. 2. – P. 502-507.
103. Shiri S., Khezeli T., Lotfi S., Shiri S. Aqueous two-phase systems: a new approach for the determination of brilliant blue FCF in water and food samples // *Journal of Chemistry*. – 2012. – Т. 2013. – P. 1- 6.
104. Л.А. Онучак, Н.А. Пивоварова, А.В. Зотова, Н.В. Макарова. Анализ синтетических красителей в безалкогольных напитках и соках с использованием нового метода микроколоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии// *Техника и технология пищевых производств*. – 2012. – V. 25. –№ 2. – С. 1-4.
105. Razmara R. S., Daneshfar A., Sahrai R. Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid–liquid extraction // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2011. – V. 17. – P.533–536.
106. Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К., Токарева М.Е. Экстракция «в точке помутнения» и фотометрическое определение красителя E110 в пищевых продуктах // *Естественные и математические науки в современном мире / Сб. ст. по материалам XX междунар. науч-практ. конф.* Новосибирск: Изд. «СибАК». – 2014. – Т. 19. – №7. – С.76-81.
107. Чернова Р.К., Шестопалова Н.Б., Козлова Л.М. Фазовое разделение в системе (ОП-10) – H<sub>2</sub>O и «cloud point» экстракция некоторых красителей // *Известия Саратовского университета. Новая серия: Химия. Биология. Экология*. – 2012. – Т.12. – №3. – С.32-38.
108. Pourreza N., Ghomi M. Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determination of carmoisine and brilliant blue FCF in food samples // *Talanta*. – 2011. – V. 84. – №. 1. – P. 240-243.

109. Pourreza N., Elhami S. Cloud point extraction and spectrophotometric determination of amaranth in food samples using nonionic surfactant Triton X-100 and tetrabutylammonium hydrogen sulfate // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2009. – V. 6, № 4. – P. 784-788.
110. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles // *Food Chemistry.* – 2011. – V. 126. – P. 1465–1469.
111. Heidarizadi E., Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations // *Talanta.* – 2016. – V. 148. – P. 237-246.
112. El-Shahawi M. S., Hamza A., Al-Sibaai A. A., Bashammakh A. S., Al-Saidi H. M. A new method for analysis of sunset yellow in food samples based on cloud point extraction prior to spectrophotometric determination // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* – 2013. – V. 19. – №. 2. – P. 529-535.
113. López-de-Alba P. L., López-Martinez L., Michelini-Rodriguez L. I., Wróbel K., Amador-Hernández J. Extraction of sunset yellow and tartrazine by ion-pair formation with Adogen-464 and their simultaneous determination by bivariate calibration and derivative spectrophotometry // *Analyst.* – 1997. – V. 122. – P. 1575–1579.
114. Lau O.-W., Poon M. M. K., Mok S.-C., Wong F. M.Y., Luk S.-F. Spectrophotometric determination of single synthetic food colour in soft drinks using ion-pair formation and extraction // *International Journal of Food Science and Technology.* – 1995. – V. 30. – P. 793-798
115. Wu H., Guo J., Du L., Tian H., Hao C., Wang Z., Wang J. A rapid shaking-based ionic liquid dispersive liquid phase microextraction for the simultaneous determination of six synthetic food colourants in soft drinks, sugar- and gelatin-based confectionery by high-performance liquid chromatography // *Food Chemistry.* – 2013. – V. 141. – P. 182–186.

116. Sha O., Zhu X. Simultaneous ionic liquid aqueous two-phase extraction and spectrophotometric determination of amaranth and brilliant blue in food samples //Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – V. 70. – №. 5. – P. 558-565.
117. Sha O., Zhu X., Feng Y., Ma W. Aqueous two-phase based on ionic liquid liquid–liquid microextraction for simultaneous determination of five synthetic food colourants in different food samples by high-performance liquid chromatography //Food chemistry. – 2015. – V. 174. – P. 380-386.
118. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review //Food chemistry. – 2016. – V. 192. – P. 813-824.
119. Kaur A. D., Gupta U. The Review on Spectrophotometric Determination of Synthetic Food Dyes and Lakes //Gazi University Journal of Science. – 2012. – V. 25. – №. 3. – P. 579-588.
120. Kucharska M., Grabka J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes //Talanta. – 2010. – V. 80. – №. 3. – P. 1045-1051.
121. Altino S., Toptanw S. Determination of tartrazine and ponceau-4R in various food samples by Vierordt's method and ratio spectra first-order derivative UV spectrophotometry. // J. of Food Comp. and Anal. – 2002. – V. 15. – P. 667 – 683.
122. Özgür M. Ü., Koyuncu I. The simultaneous determination of quinoline yellow (E-104) and sunset yellow (E-110) in syrups and tablets by second derivative spectrophotometry //Turkish Journal of Chemistry. – 2002. – V. 26. – №. 4. – P. 501-508.
123. Bozdogan A., Özgür M.U., Koyuncu I. Simultaneous determination of sunset yellow and ponceau 4R in gelatin powder by derivative spectrophotometry and partial least- squares multivariate spectrophotometric calibration // Analytical Letters. – 2000. – V. 33, № 14. – P. 2975-2982.

124. Berzas Nevado J. J., Rodriguez Flore J., Villaseror Llerena M. J. Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow by derivative spectrophotometry and ratio spectra derivative // *Talanta*. – 1993. – V. 40, №. 9. – P. 1391-1396.
125. Sayar S., Ozdemir Y. Determination of Ponceau 4R and Tartrazine in various food samples by derivative spectrophotometric methods // *Tr. J. of Chemistry*. – 1997. – V. 21. – P. 182-187.
126. Altınöz S., Toptan S. Simultaneous determination of Indigotin and Ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative UV spectrophotometry // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2003. – V. 16. – P. 517–530.
127. Capitán-Vallvey L. F., Iglesias N. N., de Orbe Payá I., Castaneda R. A. Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in cosmetic products by first-derivative spectrophotometry // *Microchimica Acta*. – 1997. – V. 126. – №. 1-2. – P. 153-157.
128. Nevado J.J.B., Cabanillas C.G., Salcedo A.M.C. Simultaneous spectrophotometric determination of three food dyes by using the first derivative of ratio spectra // *Talanta*. – 1995. – V. 42. – P. 2043-2051.
129. Nevado J. J. B., Flores J. R., Cabanillas C. G., Llerena M.J. V., Salcedo A. C. Resolution of ternary mixtures of Tartrazine, Sunset yellow and Ponceau 4R by derivative spectrophotometric ratio spectrum-zero crossing method in commercial foods // *Talanta*. – 1998. – V. 46. – P. 933–942.
130. Nevado J. J. B., Flores J. R., Llerena M. J. V., Fariñas N. R. Rapid spectrophotometric method to resolve ternary mixtures of Tartrazine, Quinoline Yellow and Patent Blue V in commercial products // *Fresenius J. Anal Chem.* – 1999. – V. 365. – P. 383–388.
131. Özdemir Y., Akkan A. A. Determination of Patent Blue V and Carmoisine in gelatine desserts by derivative spectrophotometry // *Turk. J. Chem.* – 1999. – V. 23. – P. 221 - 229.

132. Sayar S., Özdemir Y. First-derivative spectrophotometric determination of Ponceau 4R, Sunset Yellow and Tartrazine in confectionery products // *Food Chemistry*. – 1998. – V. 61, №. 3. – P. 367 – 372.
133. Dinç E., Baydan E., Kanbur M., Onur F. 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*. – 2002. – V. 58. – P. 579-594.
134. Ni Y., Gong X. Simultaneous spectrophotometric determination of mixtures of food colorants // *Analytica Chimica Acta*. - 1997. - № 354. - P. 163-171.
135. Lopez-de-Alba P. L., Lopez-Martinez L., Cerda V., De Leon Rodriguez L. M. Simultaneous determination of tartrazine, sunset yellow and allura red in commercial soft drinks by multivariate spectral analysis // *Quimica Analitica*. – 2001. – V. 20. – P. 63-72.
136. Karaoğlan G. K. Gümrükçü G., Özgür M. Ü., Bozdoğan A., Aşçı B. Abilities of Partial Least-Squares (PLS-2) Multivariate Calibration in the Analysis of Quaternary Mixture of Food Colors (E-110, E-122, E-124, E-131) // *Analytical Letters*. – 2007. – V. 40. – №. 10. – P. 1893-1903.
137. Ni Y., Qi M., Kokot S. Simultaneous spectrophotometric determination of ternary mixtures of Tartrazine, Sunset Yellow, and Ponceau 4R by H-Point standard addition method // *Analytical Letters*. – 2001. – V. 34. – P. 2585–2596.
138. Hajimahmoodi M., Oveisi M. R., Sadeghi N., Jannat B., Nilfroush E. Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R // *Food Anal. Methods*. – 2008. – V. 1. – P. 214–219.
139. Al-Degs Y. S. Determination of three dyes in commercial soft drinks using HPLC/GO and liquid chromatography // *Food Chemistry*. – 2009. – V. 117 – P. 485–490.
140. Llamas N. E., Garrido M., Di Nezio M. S., Band B. S. F. Second order advantage in the determination of amaranth, sunset yellow FCF and tartrazine by

- UV-vis and multivariate curve resolution-alternating least squares // *Analytica chimica acta*. – 2009. – V. 655. – №. 1. – P. 38-42.
141. Sahraei R., Farmany A., Mortazavi S.S. A nanosilver-based spectrophotometry method for sensitive determination of tartrazine in food samples // *Food Chemistry*. – 2013. – V. 138. – P. 1239–1242.
142. Schenone A. V., Culzoni M. J., Marsili N. R., Goicoechea H. C. Determination of tartrazine in beverage samples by stopped-flow analysis and three-way multivariate calibration of non-linear kinetic-spectrophotometric data // *Food Chemistry*. – 2013. – V. 138. – P. 1928–1935.
143. El-Sheikh A. H., Al-Degs Y. S. Spectrophotometric determination of food dyes in soft drinks by second order multivariate calibration of the absorbance spectra-pH data matrices // *Dyes and Pigments*. – 2013. – V. 97. – P. 330-339.
144. Khani R., Ghasemi J. B., Shemirani F., Rahmanian R. Application of bilinear least squares/residual bilinearization in bulk liquid membrane system for simultaneous multicomponent quantification of two synthetic dyes // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2015. – V. 144. – P. 48-55.
145. Ottó D., Bicanic D., Ajtony Z., Koehorst R. Determination of sunset yellow in multi-vitamin tablets by photoacoustic spectroscopy and a comparison with alternative methods // *Food additives and contaminants*. – 2005. – V. 22. – №. 6. – P. 503-507.
146. Garcia-Falcón M. S., Simal-Gándara J. Determination of food dyes in soft drinks containing natural pigments by liquid chromatography with minimal clean-up // *Food Control*. – 2005. – V. 16. – P. 293–297.
147. Minioti K. S., Sakellariou C. F., Thomaidis N. S. Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V. 583. – P. 103–110.

148. Pagáčiková D., Lehotay J. Determination of Synthetic Colors in Meat Products Using High-Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detector //Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. – 2015. – V. 38. – №. 5. – P. 579-583.
149. Kirschbaum J., Krause C., Pfalzgraf S., Brückner H. Development and evaluation of an HPLC-DAD method for determination of synthetic food colorants // Chromatographia. – 2003. – V. 57, № 1. – P. 115-119.
150. Dossi N., Dossi N., Toniolo R., Susmel S., Pizzariello A., Bontempelli G. Simultaneous RP-LC determination of additives in soft drinks //Chromatographia. – 2006. – V. 63. – №. 11-12. – P. 557-562.
151. Ma K., Yang Y. N., Jiang X. X., Zhao M., Cai Y. Q. Simultaneous determination of 20 food additives by high performance liquid chromatography with photo-diode array detector //Chinese Chemical Letters. – 2012. – V. 23. – №. 4. – P. 492-495.
152. Zhang J., Gao N., Zhang Y. Method Development and Validation for the Determination of Five Synthetic Food Colorants in Alcoholic Beverages by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography Coupled with Diode-Array Detector //Analytical Letters. – 2007. – V. 40. – №. 16. – P. 3080-3094.
153. Alves S. P., Brum D. M., de Andrade É. C. B., Netto A. D. P. Determination of synthetic dyes in selected foodstuffs by high performance liquid chromatography with UV-DAD detection //Food Chemistry. – 2008. – V. 107. – №. 1. – P. 489-496.
154. Ma M., Luo X., Chen B., Su S., Yao S. Simultaneous determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in foodstuff by high-performance liquid chromatography–diode array detection–electrospray mass spectrometry // Journal of Chromatography A. – 2006. – V. 1103, № 1. – P. 170-176.
155. Zou T., He P., Yasen A., Li Z. Determination of seven synthetic dyes in animal feeds and meat by high performance liquid chromatography with diode

- array and tandem mass detectors //Food chemistry. – 2013. – V. 138. – №. 2. – P. 1742-1748.
156. Yuet-Wan Lok K., Chung W. Y., Benzie I. F., Woo J. Colour additives in snack foods consumed by primary school children in Hong Kong //Food Additives and Contaminants. – 2010. – V. 3. – №. 3. – P. 148-155.
157. Petigara Harp B., Miranda-Bermudez E., Barrows J. N. Determination of seven certified color additives in food products using liquid chromatography //Journal of agricultural and food chemistry. – 2013. – V. 61. – №. 15. – P. 3726-3736.
158. Shen, Y., Zhang, X., Prinyawiwatkul, W., Xu, Z. Simultaneous determination of red and yellow artificial food colourants and carotenoid pigments in food products //Food chemistry. – 2014. – V. 157. – P. 553-558.
159. Bento W. A. S., Lima B. P., Paim A. P. S. Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC //Food chemistry. – 2015. – V. 183. – P. 154-160.
160. Бессонов В. В, Передеряев О. И., Ведищева Ю. В., Богачук М. Н. Новый метод высокоэффективной жидкостной хроматографии совместного определения натуральных и синтетических пищевых красителей // Вопросы питания. – 2010. – Т. 79. – №. 3. – P. 73-77.
161. Киселева М. Г., Пименова В. В., Эллер К. И. Оптимизация условий определения синтетических красителей в пищевых продуктах методом ВЭЖХ // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58. – № 7. – С. 766-772.
162. Fuh M.R., Chia K. J. Determination of sulphonated azo dyes in food by ion-pair liquid chromatography with photodiode array and electrospray mass spectrometry detection // Talanta. – 2002. – V. 56. – № 4. – P. 663-671.
163. Gonzalez M., Gallego M., Valcarcel M. Determination of natural and synthetic colorants in prescreened dairy samples using liquid chromatography-diode array detection //Anal. Chem. – 2003. – V. 75. – P. 685-693.

164. Zatar N. A. Simultaneous determination of seven synthetic water-soluble food colorants by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography // *Journal of Food Technology*. – 2007. – V. 5. – № 3. – P. 220-224.
165. Vidotti E. C., Costa W. F., Oliveira C. C. Development of a green chromatographic method for determination of colorants in food samples // *Talanta*. – 2006. – V. 68. – № 3. – P. 516-521.
166. Liao Q. G., Li W. H., Luo L. G. Applicability of accelerated solvent extraction for synthetic colorants analysis in meat products with ultrahigh performance liquid chromatography–photodiode array detection // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – V. 716. – P. 128-132.
167. K. Ma, X.-J. Li, H.-F. Wang, M. Zhao Rapid and Sensitive Method for the Determination of Eight Food Additives in Red Wine by Ultra-performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry // *Food Analytical Methods*. – 2015. – V. 8. – №. 1. – P. 203-212.
168. Xian Y., Wu Y., Guo X., Lu Y., Luo H., Luo D., Chen Y. Simultaneous determination of 11 restricted dyes in cosmetics by ultra high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry // *Analytical Methods*. – 2013. – V. 5. – №. 8. – P. 1965-1974.
169. Chen X. H., Zhao Y. G., Shen H. Y., Zhou L. X., Pan S. D., Jin M. C. Fast determination of seven synthetic pigments from wine and soft drinks using magnetic dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1346. – P. 123-128.
170. Gerasimov A. V. Use of the Software Processing of Scanned Chromatogram Images in Quantitative Planar Chromatography // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2004. - V. 59. - №. 4. – P. 348-353.
171. Soponar F., Moț A. C., Sârbu C. Quantitative determination of some food dyes using digital processing of images obtained by thin-layer chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V. 1188. – №. 2. – P. 295-300.

172. Vljaković J. et al. Development and validation of a TLC method for the analysis of synthetic food-stuff dyes // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2013. – V. 36. – №. 17. – P. 2476-2488.
173. Pérez-Urquiza M., Beltrán J. L. Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – V. 898. – № 2. – P. 271-275.
174. Del Giovine L., Piccioli Bocca A. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis // *Food Control*. – 2003. – V. 14. – № 3. – P. 131-135.
175. Ryvolová M., Táborský P., Vrábel P., Krásenský P., Preisler J. Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1141. – № 2. – P. 206-211.
176. Пацовский А.П., Рудометова Н. В., Каменцев Я. С. Электрофоретическое определение синтетических красителей в алкогольных напитках // *Журнал аналитической химии*. – 2003. – Т.58. – № 12. – С. 170-175.
177. Dossi N., Toniolo R., Pizzariello A., SusmeS. L., Perennes F., Bontempelli G. A capillary electrophoresis microsystem for the rapid in-channel amperometric detection of synthetic dyes in food // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2007. – V. 601, № 1–2. – P. 1-7.
178. Fraige K., Assuncao N. A., de Souza Pinto R., Carrilho E. Analytical Assessment of a Home Made Capillary Electrophoresis Equipment with Linear Charge Coupled Device for Visible Light Absorption Detection in the Determination of Food Dyes // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2009. – V. 32. – №. 13. – P. 1862-1878.
179. Prado M. A., Vilas Boas L. F., Bronze M. R., Godoy H. T. Validation of methodology for simultaneous determination of synthetic dyes in alcoholic

- beverages by capillary electrophoresis // *Journal of Chromatography A.* – 2006. – V. 1136. – № 2. – P. 231-236.
180. Frazier R. A., Inns E. L., Dossi N., Ames J. M., Nursten H. E Development of a capillary electrophoresis method for the simultaneous analysis of artificial sweeteners, preservatives and colours in soft drinks // *Journal of Chromatography A.* – 2000. – V. 876. –№ 1–2. – P. 213-220.
181. Jager A. V., Tonin F. G., Maggi M. F. Tavares Optimizing the separation of food dyes by capillary electrophoresis // *J. Sep. Sci.* – 2005. - V. 28. – P. 957–965.
182. Combeau S., Chatelut M., Vittori O. Identification and simultaneous determination of Azorubin, Allura red and Ponceau 4R by differential pulse polarography: application to soft drinks // *Talanta.* – 2002. – V. 56. – № 1. – P. 115-122.
183. Lopez-de-Alba P. L., Lopez-Martinez L., De-Leon-Rodriguez L. M. Simultaneous determination of synthetic dyes Tartrazine, Allura Red and Sunset Yellow by differential pulse polarography and partial least squares. A Multivariate calibration method. // *Electroanalysis.* – 2002. – V. 14. – №. 3. – P. 197-205
184. Chanlon S., Joly-Pottuz L., Chatelut M., Vittori O., Cretier J.L. Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by differential pulse polarography // *Journal of Food Composition and Analysis.* – 2005. – V. 18. – № 6. – P. 503-515.
185. Yang X., Qin H., Gao M., Zhang H. Simultaneous detection of Ponceau 4R and tartrazine in food using adsorptive stripping voltammetry on an acetylene black nanoparticle-modified electrode // *J. Sci. Food. Agric.* – 2011. – V. 91. – P. 2821–2825.
186. Zhang Y., Zhang X., Lu X., Yang J., Wu K. Multi-wall carbon nanotube film-based electrochemical sensor for rapid detection of Ponceau 4R and Allura Red // *Food Chemistry.* – 2010. – V. 122. – № 3. – P. 909-913.

187. Zhang W., Liu T., Zheng X., Huang W., Wan C. Surface-enhanced oxidation and detection of Sunset Yellow and Tartrazine using multi-walled carbon nanotubes film-modified electrode // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. - 2009. - V. 74. - № 1. - P. 28-31.
188. Zhao J., Zhang Y., Wua K., Chen J., Zhou Y. Electrochemical sensor for hazardous food colourant quinoline yellow based on carbon nanotube-modified electrode // *Food Chemistry*. - 2011. - V. 128. - P. 569-572.
189. Ghoreishi S. M., Behpour M., Golestaneh M. Simultaneous determination of Sunset yellow and Tartrazine in soft drinks using gold nanoparticles carbon paste electrode // *Food Chemistry*. - 2012. - V. 132. - № 1. - P. 637-641.
190. Gan T., Sun J., Cao S., Gao F., Zhang Y., Yang Y. One-step electrochemical approach for the preparation of graphene wrapped-phosphotungstic acid hybrid and its application for simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine // *Electrochimica Acta*. - 2012. - V. 74. - P. 151-157
191. Medeiros R. A., Lourencao B. C., Rocha-Filho R. C., Fatibello-Filho O. Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode // *Talanta*. - 2012. - V. 97. - P. 291-297.
192. Chen X., Wu K., Sun Y., Song X. Highly sensitive electrochemical sensor for sunset yellow based on the enhancement effect of alumina microfibers // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2013. - V. 185. - P. 582-586.
193. Zhao L., Zhao F., Zeng B. Preparation and application of sunset yellow imprinted ionic liquid polymer - ionic liquid functionalized graphene composite film coated glassy carbon electrodes // *Electrochimica Acta*. - 2014. - V.115. - P. 247- 254.
194. Rouhani S., Haji-ghasemi T. Novel PVC-based coated graphite electrode for selective determination of quinoline yellow // *J. Iran. Chem. Soc.* — 2009. — V. 6. — № 4. — P. 679-685.

195. Rouhani S. Novel electrochemical sensor for Sunset Yellow based on a platinum wire-coated electrode // *Analytical Letters*. – 2009. – V. 42. – №1. – P. 141-153.
196. Abu Shawish H. M., Abu Ghalwa N., Saadeh S. M., El Harazeen H. Development of novel potentiometric sensors for determination of tartrazine dye concentration in foodstuff products // *Food Chemistry*. – 2013. – V. 138. – № 1. – P. 126-132.
197. Апяри В. В., Дмитриенко С. Г., Батов И. В., Золотов Ю. А. Мини-спектрофотометр Eye-One Pro как альтернатива спектрометру диффузного отражения // *Журн. аналит. химии*. — 2011. — Т. 66. — № 2. — С. 148-154.
198. Аpyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer – A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Т. 188. – P. 1109-1115.
199. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Успехи физ. наук*. — 1965 . —Т. 85. — № 2. — С. 365-379.
200. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н. Сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного тайроном. // *Журн. физич. химии*. — 2009. —Т. 83. — №7. — С. 1360-1364.
201. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода ИГ. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. — 256 с.
202. Моросанова Е. И. Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений // *Автореферат дисс. д. х. наук*. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2001. — 51 с.

203. Дмитриенко С.Г., Косырева О.А., Окина О.И., Плетнев И.В. Сорбция фенолов пенополиуретанами. // Журн. физ. химии. — 1992. — Т. 66. — № 5. — С. 1421-1424.
204. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. П/ред. Г.В.Лисичкина. — М.: Химия, 1986. — 246 с.
205. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шука Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе.— М.: Мир, 1979. — 752 с.
206. Садвакасова С.К. Люминесценция комплексов рутения(II) и осмия(II) с 1,10-фенантролином и ее аналитическое использование: Дис. ... канд. хим. наук. — М.: МГУ им. Ломоносова, 1985. —178 с.
207. Pomerantsev A.L. Chemometrics in Excel. John Wiley and Sons, Hoboken New Jersey, Canada. 2014. 336 p.

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Таблица 1.** Экстракция красителей различными экстрагентами на модельных растворах

Экстрагент	Высаливатель	Соотн.-е органика, мл вода-	Краситель										Лит -ра	
			E102		E110		E122		E124		E129			
			D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Ацетон	Сульфат аммония	20:3	190	96,6	327	98,0	827	99,2	195	96,7	470	98,6	95	
		10:1	420	97	1050	98	2570	99	890	97	2230	99	99, 101	
Изопропиловый спирт		20:3	112	94,4	271	97,6	734	99,1	90	93,1	600	98,9	95	
		10:1	250	94	840	97	2450	98	410	90	2060	98	99, 101	
1,4- Диоксан		20:3	49	88,0	106	94,1	549	98,8	60	90	297	97,8	95	
		10:1	110	88	310	94	1790	97	270	96	960	97	99, 101	
Ацетон — 1,4- диоксан				610 (0,7:0,3)	98,4	1400 (0,9:0,1)	99,3	3860 (0,9:0,1)	99,7	1370 (0,9:0,1)	99,3	3340 (0,9:0,1)	99,7	99, 101
Ацетон — изопропиловый спирт				700 (0,7:0,3)	98,6	1680 (0,3:0,7)	99,4	4700 (0,9:0,1)	99,8	1450 (0,7:0,3)	99,3	4200 (0,9:0,1)	99,8	
Изопропанол — 1,4-диоксан				480 (0,5:0,5)	98,0	1520 (0,5:0,5)	99,3	3060 (0,9:0,1)	99,7	640 (0,5:0,5)	98,5	2155 (0,9:0,1)	99,5	99
Поли-N- винилкапролактам (M=1·10 <sup>4</sup> ) (ПВК)		20:3	47	87,5	364	98,2	1327	99,5	73	91,6	1105	99,4	95	
		169	94	899	99	-	-	253	96	-	-	96		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Поли-N-винилпирролидон (M=1·10 <sup>4</sup> ) (ПВП)		20:3	103	93,9	138	95,4	232	97,2	117	94,6	160	96,0	95
		40:1	616	94	830	95	1389	97	714	95	-	-	96
Полиэтиленгликол и (M= 5000) (ПЭГ)		20:3	117	94,6	88	92,5	327	98,4	271	97,6	250	97,4	95
Ацетон – диацетоновый спирт		-	-	-	495	98,0	1255	99,2	820	98,8	-	-	97
Ацетон – диацетоновый спирт	N-цетилпиридиния хлорид, сульфат аммония		-	-	1040	99	2505	99	1820	99	-	-	97, 100

**Таблица 2.** Экстракция анионных красителей гидрофильными растворителями из различных продуктов питания

Краситель	Экстрагент	Условия	Полнота извлечения, (R, %)	Объект	Литра
E110, E122, E123, E124	Ацетон-диацетоновый спирт (1:1)	N-цетилпиридиний хлорид, сульфат аммония	Нет. 96,5- 99,6 (модельные растворы)	Безалкогольные напитки, конфеты, джем, вина, концентраты, йогурты	100
E110, E122, E123, E124	Ацетон-изопропиловый спирт (1:1)	сульфат аммония	Нет. 97- 99 (модельные растворы)	Кисели	101
E102, E110, E122, E124, E129	Ацетон-изопропиловый спирт (1:1)	сульфат аммония	97-99	Модельные растворы	99
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E131, E132, E133	Смесь ацетона и 2-пропанола (60:40)	сульфат аммония (43 %)	-	Безалкогольные напитки	104
E110	ацетонитрил	Сульфат аммония (pH 7)	90-104	Сточные воды, порошки желе, порошки для напитков	105
E133	Полиэтиленгликоль (4000)	Карбонат натрия, 35°C	96- 102	Конфеты, желе, вода	103
16 красителей, включая E110, E120, E123, E127, E129	Метанол-ацетонитрил (1:1)	Карбамид (2 М), содержащий 5% аммиака, 60 °C	63-97	Приправленное тушенное мясо с овощами	34

**Таблица 3.** Мицеллярная экстракция красителей из различных продуктов питания

Краситель	Экстрагент	Условия	Полнота извлечения, %	Объект	Литра
E110	неионогенный ПАВ ОП-10	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 °С	99	Безалкогольный напиток	106
E122	неионогенный ПАВ ОП-10	80 °С	90	Модельный раствор	107
E123	Тритон X-100	тетрабутиламмония гидросульфат, рН 4,5 (цитратный буфер), Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80°С	93- 101	Напитки, желе	109
E129	Тритон X-114, Тритон X-100	рН 2,5 (цитратный буфер), ЦТАБ, КСl, 60°С	94-109	Конфеты, напитки, пастила, желе	110
E122, E133	Тритон X-100	NaCl, рН 5 (ацетатный буфер), 76 °С	96-104	Желе, конфеты	108
E119	Тритон X-100	Триоктиламин, HCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70°С	95- 106	Безалкогольные напитки, конфеты, желатин	112
E151	Тритон X-114	рН 2, 28 °С	90 - 108	Водопроводная, речная и минеральная вода	102
E110, E129, E133	Тритон X-100	рН 4, ЦТАБ, КСl, 80 °С	92- 104	Желе. Сладости, конфеты, фруктовая пастила	111

**Таблица 4.** Применение некоторых спектрофотометрических методов для определения красителей в пищевых продуктах

Красители	Метод	Диапазон линейности	$C_{\min}$ , мкг/мл/(длина волны, нм)	Предварительная пробоподготовка	Объект	Лит-ра
1	2	3	4	5	6	7
E102, E124	Метод Фирордта	E124: 1,00 - 52,00 мкг/мл E102: 1 - 60 мкг/мл	426, 507 нм	Фосфатный буфер, pH 7, растворение	Сладости, желе, порошок для напитка	121
	Отношение спектров производных 1-го порядка		E124: 0,04 мкг/мл; (522 нм); E102: 0,06 мкг/мл (363 нм) и 0,10 мкг/мл (450 нм)			
E122, E131	1-ая производная спектрофотометрии	5-20 мкг/мл	-	Для удаления мути использовали картридж С18. (элюировали 50% изопропиловым спиртом) стандарты в воде	Желатиновые десерты	131
E124, E132	Метод Фирордта	E124: 1- 52 мкг/мл E132: 1 - 50 мкг/мл	E124: 0,02 мкг/мл E132: 0,01 мкг/мл (507, 610 нм)	Фосфатный буфер, pH 7	Порошок для напитка, сладости, желе	126
	Отношение спектров 1-ой производной		E124: 0,04 мкг/мл (383, 469, 514 нм); E132: 0,002 мкг/мл (346, 372 нм), 0,0005 мкг/мл (597, 638 нм)			
	спектры 1-ой производной		E124: 0,04 мкг/мл (397,9, 475,5 нм), E132: 0,04 мкг/мл (507, 638 нм)			

1	2	3	4	5	6	7
E110, E124	Спектры первой производной	6- 30 мкг/мл	E110 – 510,7 нм, E124 – 480,3 нм	Растворяют в смеси метанол-раствор аммиака (95:5), перемешивают, фильтруют	Желатиновые порошки	123
E102, E110	Спектры первой производной	E102: 0,5 -10 мкг/мл, E110: 0,5-12 мкг/мл	E102: 26 нг/мл (484 нм), E110: 11 нг/мл (527 нм)	Растворяют в 70% этаноле, добавляют дихлорметан и экстрагируют в делительной воронке. Окрашенную фазу довели до метки этанолом	Косметические продукты	127
E102, E110	Спектры 1-ой производной	20-300 мкг	E102: 0,11 мкг/мл (485,2 нм), E110: 0,14 мкг/мл (539,6 нм)	Растворение или разбавление в воде, а затем экстракция толуолом в присутствии триоктилметиламмония хлорида (рН 4,6) и центрифугирование	Безалкогольные напитки, желатин, легкие заварные кремы	113
E102 и E110, E110 и E123, E123 и E133, E102 и E133	Спектры 1-ой производной	1 - 20 мг/л	<b>E102–E110:</b> E102 – 0,557 мг/л (481,0 нм), E110 – 0,089 мг/л (531,5 нм); <b>E102 – E133:</b> E102 – 0,346 мг/л (484 нм), E133 – 0,017 мг/л (646 нм); <b>E123-E133:</b> E123 – 0,902 мг/л (479,5 нм), E133 – 0,125 мг/л (758,0 нм); <b>E110-E123:</b> E110 – 0,037 мг/л (520,5 нм), E123 – 0,117 мг/л (578,1 нм)	Сорбция на ППУ рН 3, десорбция 0,25%-ным раствором додецилбензолсульфоната натрия (40 °С)	Желатиновые порошки, порошки для напитков	21

1	2	3	4	5	6	7
E102, E110	Спектры 1-ой производной	E102: 2-20 мкг/мл, E110: 4-40 мкг/мл;	E102: 0,053 мкг/мл (481,6), E110: 0,22 мкг/мл (426,5), E110: 0,06 мкг/мл (538,0)	0,5 М ацетатный буфер, рН 4,5	Желатиновый десерт, заварной крем	124
	отношение спектров 1-ой производной	E102: 2-20 мкг/мл, E110: 4-40 мкг/мл	<b>E102:</b> 0,126 мкг/мл (445 нм); <b>E110:</b> 0,021 мкг/мл (528,0 нм); <b>E110:</b> 0,099 мкг/мл (503,0 нм); <b>E110:</b> 0,060 мкг/мл(528+503 нм)			
E102, E124	Спектры 1-ой и второй производной	4-20 мкг/мл	<b>1-ая производная</b> E124 – 550 нм, E102 – 507 нм; <b>2-ая производная</b> E102 – 420 нм	Растворение в воде	Конфеты, напитки, концентраты соков	125
E104, E110	Вторая производная	3-15 мкг/мл	E102 - 410 нм, E110 - 533,1 нм	Ацетатный буфер, рН 4,5, фильтрация	Сироп, таблетки	122
E120, E123, E124	Отношение спектров 1-ой производной	E120: 8 – 64 мг/л, E123: 2 - 32 мг/л, E124: 2 - 32 мг/л	<b>Делитель E120 – E123:</b> 0,445 мг/л (525,5 нм), 0,269 мг/л (549,7 нм), <b>E124:</b> 0,001 мг/л (561 нм); <b>Делитель E123 – E120:</b> 1,892 мг/л (373 нм), 1,523 мг/л (459 нм), <b>E124:</b> 0,001 мг/л (561,5 нм), 1,453 мг/л (442,5 нм), 2,202 мг/л (396,5 нм) <b>Делитель E124</b> E120: 2,208 мг/л (460 нм), 1,863 мг/л (373,5 нм); E123: 0,378 мг/л (549,5 нм), 0,935 мг/л (524 нм)	Ацетатный буфер рН 4,8, фильтрование	Желатиновые десерты, сиропы	128

1	2	3	4	5	6	7
E102, E110, E124	Отношение спектров 1-ой производной	E102: 2–20 мг/л E110: 4–40 мг/л E124: 4–32 мг/л	<b>Делитель E102</b> E110: 0,032 мг/л (526 нм), E124: 0,107 мг/л (514 нм); <b>Делитель E110</b> E102: 0,130 мг/л (445 нм), E124: 0,108 мг/л (514 нм); <b>Делитель E124</b> E102: 0,110 мг/л (444 нм), E110: 0,032 мг/л (526 нм)	Ацетатный буфер (рН 4,8), центрифугирование	Желатиновые и сливочные десерты,	129
E102, E104, E131	спектры 2-ой производной	E102: 0,8–20 мг/л, E104: 0,8–20 мг/л, E131: 0,8–6,4 мг/л	E102: 0,0526 мг/л (493,0 нм), E104: 0,0164 мг/л (463,5 нм), E131: 0,0034 мг/л (640,0 нм)	Ацетатный буфер (рН 4,8)	Кондитерские красители, напитки	130
E102 и E110, E124 и E110	Спектры 1-ой производной (бинарные смеси)	E102: 5-20 мкг/мл и E110: 3-12 мкг/мл; E110: 2,5-10 мкг/мл и E124: 6-24 мкг/мл,	E110 – 539,5 нм и E102 – 486 нм; E110 – 507 нм и E124 – 486 нм	Растворение в воде	Желе, конфеты, фруктовые чаи	132
E104 и E110, Судан I и ХЖ SS	Твердофазная спектрофотометрия, спектры 1-ой и 2-ой производной	E104: 3-500 нг/мл, ХЖ SS: 3-200 нг/мл, E110: 15-500 нг/мл, Судан I: 20 - 200 нг/мл	1-ая производная: E104: 0,4 нг/мл (459 нм), E110: 3,5 нг/мл (540 нм), 2-ая производная: Судан I: 4,1 нг/мл (531 нм), ХЖ SS: 0,6 нг/мл (431 нм)	Растворы фильтруют, добавляют ацетатный буфер (рН 5,0), 10% этанол. К смеси, содержащей E104 или E110 добавляют Sephadex DEAE A-25 гель, а Судан I или ХЖ SS добавляют C18 силикагель. Смесь перемешивают, гель шарики собирают, фильтруют под вакуумом.	Напитки, мороженное, фруктовый лед	51

1	2	3	4	5	6	7
E102, E110, E129	Двойной делитель-отношение производных спектров	E102: 4-18 мкг/мл E110: 2-8 мкг/мл E129: 2-8 мкг/мл	<b>E110:</b> 0,193 мкг/мл (514,8 нм); <b>E102:</b> 0,860 мкг/мл (339,4 нм), 0,543 мкг/мл (353,6 нм); <b>E129:</b> 0,034 мкг/мл 536,8 нм), 0,021 мкг/мл (563,9 нм)	Образцы растворяют в 0,1 М HCl, центрифугируют	Порошки для напитков	133
E102, E110, E133; E102 и E110, E102 и E133	Фотоакустическая спектр-я	0,1 – 1,0 мг/л	<b>E102 и E110</b> E102: 0,086 мг/л, E110: 0,028 мг/л, <b>E102 и E133</b> E102: 0,068 мг/л, E133: 0,012 мг/л,	Сорбция на ППУ при pH 3 (60 °C), перемешивание	Желатиновые порошки, фруктовые порошки	22
E110	Фотоакустическая спектр-я	6-26 мг на 20 г порошка	400 – 600 нм, 482 нм	Стандарты готовят нанесением красителя на чистую таблетку такого же состава	мультивитамины таблетки	145
E102, E104, E110, E122, E133; E122 - E133, E133 - E110, E110 - E102, E110 - E122, E102 - E110, E104 - E110, E133 - E122, E122-E133-E110, E110-E102-E122	Диффузное отражение	<b>E102:</b> 5-50 мкг/мл, <b>E104, E110, E122:</b> 5-40 мкг/мл; <b>E122 - E133, E133 - E110, E110 - E102, E110 - E122, E102 - E110, E104 - E110:</b> 5-40 мкг/мл, <b>E133 - E122:</b> 2-30 <b>E133 - E122</b> мкг/мл, <b>E122-E133-E110:</b> 5-30 мкг/мл, <b>E110-E102-E122:</b> 5-25 мкг/мл	-	Растворение в воде, центрифугирование. Сорбция на шерсть из кислой среды при нагревании 60 мин при 60 °C (10 мин при 90 °C). Десорбция 2 М NH <sub>3</sub> нагревание 10 мин при 90 °C.	Иранский шоколад, безалкогольные напитки, сок, кекс, мороженое	13

**Таблица 5.** Примеры использования ВЭЖХ для определения синтетических красителей

Красители	Колонка	Подвижная фаза	Детектор	Диапазон линейности	Время анализа, мин	Объект	Лит-ра
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>ОФ-ВЭЖХ</b>							
E102, E104, E110, E122	Tracer Analytica ODS (15 см-4мм, 5 мкм)	А: метанол, В: 40 мМ р-р ацетата аммония (рН 5) (градиентное элюирование 10-75% А, 90-25% В)	UV-Vis (Uvicon 923)	E102, E110: 1-100 мг/л; E122: 2-100 мг/л; E124: 3-100 мг/л; E104: 4-100 мг/л	20	Безалкогольные напитки	146
11 красителей, вкл. E102, E104, E110, E124, E131, E132, E142	Discovery C18 (25 см-4,6 мм, 5 мкм)	А: 1%-ный р-р ацетата аммония (рН 7,5) В: метанол-ацетонитрил (80:20) (градиентное элюирование 100-47,5% А, 52,5- 100% В)	UV-DAD	E102: 0,006-21 мг/л, E104: 0,014 – 49 мг/л, E110: 0,013 – 55 мг/л, E124: 0,067 – 46 мг/л	29	алкогольные и безалкогольные напитки, джемы, сладости	147
E102, E104, E110, E124, E131, E133, E143 (40 красителей)	Zorbax Eclipse XDB-C18 Rapid Resolution HT (50 мм×4,6 мм, 1,8 мкм)	А: ацетат аммония (0,1 М) (рН 6,7) В: метанол-ацетонитрил (50:50) (3-60%) (градиентное элюирование)	PDA	0,05- 20 мкг/мл	19	безалкогольные напитки, конфеты	28
E110, E122, E123, E124, E127, E128, E129	LichroSphere RP-18 ( 25 см-4 мм, 5 мкм)	А: Ацетатный буфер (0,02 М, рН 4,8) В: ацетатный буфер- ацетонитрил (40:60) (градиентное элюирование 90-25-90% А, 10-75-10% В)	PDA, HPLC/ DAD	0,1 – 500 мг/кг	24	Мясные продукты	148

1	2	3	4	5	6	7	8
E110, E122, E123, E124, E127, E128, E129	Symmetry C18 (150-4,6 мм, 5 мкм)	А: 1%-ный аммоний ацетатный буфер (рН 7,5, 0,1 М р-р аммиака), В: метанол С: ацетонитрил (0-2 мин: изократическое элюирование А; 2-20 мин: градиентное элюирование 100-20% А, 65% В, 15% С; 20-22 мин: изократическое элюирование 20% А, 65% В, 15% С; 22-24 мин: градиентное элюирование 20-100%А, 65% В, 15% С; 24-26 мин: начальное состояние)	UV-DAD	0,8 – 30 мкг/мл	26	Рыбные продукты (ракообразные, имитированные крабовые продукты и рыбная икра)	31
E102, E104, E110, E124, E131, E133, E142, (14 красителей)	Purospher RP18e (125 мм – 4 мм, 5 мкм)	А: ацетатный буфер (100 мМ, рН 7) В: ацетонитрил (градиентное элюирование 100-0-100% А, 0-100-0% В)	UV-DAD	1- 250 мг/л	50	Модельные растворы, икра	149, 27
E102, E104, E110, E124, E128, E129, E131, E132, E133 (17 красителей)	Luna C8 (150 мм×4,6 мм)	А: ацетонитрил В: 100 мМ ацетатный буферный раствор (рН 7) (градиентное элюирование 1-40-1% А, 99-60-99% В)	UV-DAD	1 – 100 мг/л	35	рыбные и мясные продукты, напитки, соусы, сиропы	29
E102, E110, E124	LiChrosorb RP18 (250- 4,6 мм, 10 мкм)	А: 0,1 М фосфатный буфер (рН 4,0), В: метанол (градиентное элюирование 5 – 40 – 5% В)	HP 1050	5 – 500 мг/л	20	Безалкогольные напитки	150

1	2	3	4	5	6	7	8
E102, E110, E123, E124, E127, E129, E133	ODS-SP (250 мм – 4,6 мм, 5 мкм)	А: ацетат аммония (0,1 М, рН 7,2), В: метанол- ацетонитрил (90:10) (градиентное элюирование 8-100% А)	PDA	E102, E129: 0,1 -300 мкг/мл, E110: 0,1 – 298 мкг/мл, E123, E127, E133: 0,1 – 297 мкг/мл, E124: 0,1 – 282 мкг/мл	50	Напитки	151
E102, E110, E123, E124, E133	Hypersil ODS-2 (250- 4,6 мм, 5 мкм)	А: 40 мМ р-р ацетата аммония (рН 7,5), В: метанол (градиентное элюирование 89-15-89% А, 11-85-11% В)	DAD	E102: 0,007 – 120 мг/л, E110: 0,016 - 160 мг/л, E123: 0,021 -138 мг/л, E124: 0,031 – 122 мг/л, E133: 0,037 - 100 мг/л	11	Алкогольные напитки	152
E102, E110, E123, E129, E133	ODS Zorbax (25 см-4,6 мм, 5 мкм)	I.(А) метанол/(В) ацетат аммония (0,08 моль/л) II. (А) метанол/(В) ЭДТА ( $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), ацетат натрия ( $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л), (рН 3,5) (I и II 45:55% изократическое элюирование)	UV-DAD	1,00 – 100,0 мг/л	6	Порошки для напитков, порошки для желе и безалкогольные напитки	153
E102, E110, E123, E124, E133, Судан I-IV	Spherigel C18 (4,6 мм – 25 см, 5 мкм)	А: ацетатный буферный раствор (20 мМ ацетата аммония, 1% уксусная кислота) В: метанол (20-100-20%)	DAD-ESI-MS	E102, E110, E123, E124: 0,40 – 40 мкг/мл,	35	безалкогольные напитки, имбирь, специи	154

1	2	3	4	5	6	7	8
E102, E110, E123, E124, E127, E129	Gemini C18 (4,6 мм - 250 мм, 5 мкм)	A: 0,1 М р-р ацетата аммония (рН 7,5, 10 М гидроксид натрия ), B: метанол-ацетонитрил (30:70) (градиентное элюирование 5-50-5% B)	UV/Vi s	E102: 0,5–2000 нг/мл, E110, E123, E124, E129: 0,05–300 нг/мл, E127: 1,0–2000 нг/мл	30	Безалкогольные напитки, леденцы, желе	115
E102, E110, E123, E124, E133	Eclipse plus-C18 (4,6мм-150 мм, 3,5 мкм)	A: 0,02 М р-р ацетата аммония (рН 4,5, уксусная кислота), B: метанол (градиентное элюирование 15-50-35-15 %)	UV-vis	E102:0,61–2000 нг/мл, E110:0,58–2000 нг/мл, E123:0,81–2000 нг/мл, E124:0,83–2000 нг/мл, E133:0,81–2000 нг/мл	15	Напитки, леденцы, фруктовые желе, порошки для чая, порошок папайи, конфеты	117
16 красителей, включая E110, E120, E127, E129	Venusil MP C18 (4,6 × 250 мм, 5 мкм)	A: метанол B: 0,01М р-р фосфатного буфера (рН 7,5) (градиентное элюирование 10-100-10% A)	DAD	0,05 – 50,0 мг/л	35	Приправленное тушенное мясо с овощами	34
11 красителей, включая E102, E104, E110, E122, E123, E124, E127, E129, E132, E133	I: Agilent XDB-C18 (4,6×150 мм, 5 мкм); II: Inertsil ODS-3 C18 (3,0×75 мм, 2,2 мкм)	I - A: 20 мМ аммонийно-ацетатный буфер рН 7, B: метанол (градиентное элюирование 8-100% B) II – A: метанол, B: 5 мМ р-р ацетата аммония (градиентное элюирование 15-95 % A)	I: DAD; II: ESI-MS/MS	I: 0,1 – 10 мг/л, II: 0,01 – 1 мг/л	9	Булочки, барбекю свинины, жареная утка	54

1	2	3	4	5	6	7	8
7 красителей, включая E110, E129, E127	I: Waters Atlantis T3 (2,1 мм- 150 мм, 3 мкм), II: Waters Atlantis dC18 (2,1- 150 мм, 5мкм)	A: 20 мМ ацетат аммония, B: ацетонитрил (градиентное элюирование 5-90-5% B)	I: DAD , II: LC- MS/M S	I: E110: 100 - 1000 нг/мл, E129, E127: 500 – 5000 нг/мл, II: E110: 0,1 – 1000 нг/мл, E129: 2,0 – 100 нг/мл, E127: 0,2 – 200 нг/мл	16	Животные корма и мясо птицы	155
34 красителя, вкл. E102, E104, E107, E110, E122, E124, E131, E133, E142, E143, E151	Atlantis™ dC18 (4,6 мм – 250 мм, 5 мкм)	A: 20 мМ буферный р-р формиата аммония, B: метанол-ацетонитрил (1:1) (градиентное элюирование (5-75-5% B)	DAD– IT- TOF/ MS	34 красителя вкл.: E102: 0,054-22,1 нг/мл, E110: 0,059 – 24,5 нг/мл, E124: 0,050 - 20,0 нг/мл, E133: 0,102 – 20,4 нг/мл, E143: 0,112 – 21,4 нг/мл	43	Напитки, конфеты	25
40 красителе, включая E102, E104, E110, E124, E131, E132, E133, E143	Ultimate XB- C18 (100- 2,1 мм, 3,0 мкм)	A: 20 мМ буферный р-р формиата аммония, 0,1%-ный р-р мурвьиной кислоты, B: метанол-ацетонитрил (7:3) (градиентное элюирование 10-85% B)	ESI- MS/M S	40 красителя, включая E102, E124: 1,25 – 10 мг/л, E110, E122: 0,030 – 0,50 мг/л, E104, E133, E143: 0,0075 – 0,50 мг/л	32	Напитки	58
E102, E104, E110, E124, E132, E133, E142 (11 красителей)	Phenomenex Luna C18(2) (250- 4,6 мм, 5 мкм)	A: 0,02 М ацетат аммония (pH 7,8), B: 90% ацетонитрил/10%-ный 0,02 М ацетата аммония (pH 7,8) (градиентное элюирование 85-57- 100-85% A, 15-43-0-15% B)	FDA	0,5 – 2 мг/мл	19	Закусочные продукты	156

1	2	3	4	5	6	7	8
E102, E110, E127, E129, E132, E133, E143	Xterra RP18 (250- 4,6 мм, 4,6 мкм)	A: 0,1 М ацетат аммония, B: 0,1 М ацетат аммония в метаноле (градиентное элюирование 10-100% B)	PDA	0,25 – 13,0 мг/л	50	Напитки, конфеты, соусы, молочные продукты	157
E102, E104, E110	Eurospher-100 C18 (4,6 – 12,5 мм, 5 мкм)	A: 0,1 М р-р ацетата аммония (рН 6,7), B: метанол-ацетонитрил (50:50) (градиентное элюирование 10-20% B)	UV-vis	13 – 105 мкг/л	14	соки, мороженное, десерты	62
E110, E123, E127, E129, E132, E133 (8 красителей)	Agilent extend-C18	A: метанол, B: 20 мМ ацетат аммония (градиентное элюирование A)	UV	0,6 – 10 мг/кг	12	рыба	89
25 красителей, включая E102, E110, E124, E129, E133	ACQUITY VEN C18 ( 2,1 мм – 100 мм, 1,7 мкм)	I - A: ацетонитрил, B: р-р аммиака (рН 8), (градиентное элюирование 10-80% A, 90-20% B); II - A: ацетонитрил, B: 2 мМ формиат аммония, 0,1% р-р муравьиной кислоты (градиентное элюирование 20-100% A, 80-0% B)	MS/M S	E102: 0,5 – 10 мкг/г, E110: 0,05 – 0,5 мкг/г, E124: 0,07 – 5 мкг/г, E129: 0,05 - 5 мкг/г, E133: 0,02 – 0,5 мкг/г,	I: 7 II: 18	Мясные продукты	55
E102, E110, E123, E129, натуральные красители (лютеин, ликопен, каротин)	Phenomenex C18 (250 – 4,6 мм, 5 мкм)	A: ацетат аммония (1%), B: метанол, C: ацетонитрил (градиентное элюирование 5 мин - 100% A, 5-23 мин – 0 -50% B, 23-24 мин 50% C, 24-42 мин 50% C, 42-55 мин 100% A)	PDA	-	55	Пудинг, порошки для напитков, желе и т.д.	158

1	2	3	4	5	6	7	8
E102, E110, E122, E123, E124, E127, E129, E132, E133, E143	NUCLEODUR C18ec (150 мм- 4,6 мм, 3 мкм)	А: ацетонитрил 1% ( рН 7, гидроксид аммония), В: метанол-ацетонитрил (80:20) (градиентное элюирование 100-20-100% А, 0-80-0% В)	DAD	0,5 – 25 мг/л	50	йогурты	159
5 красителей, включая E102, E110, E123	C18 (250 мм × 4,6 мм, 5 мкм)	Метанол: 20 мМ буферный р-р ацетата аммония (20:80)	DAD	5,0-2000 мкг/л	16	Сточные воды, безалкогольные напитки	86
(15 красителей) E102, E104, E110, E124, E131, E133, натуральные красители	Alantis (Waters) C18 (4,6–250 мм)	А: ацетонитрил, Б: фосфатный буфер, рН 6,0 (градиентное элюирование 10-55-10% А)	DAD	E102, E104, E110, E124, E131, E133: 1-100 мкг/мл	31	Пищевые добавки и продукты	160
<b>ИП-ВЭЖХ</b>							
E102, E104, E110, E124, E127, E131, E132, E133 (11 красит.)	Kromasil C18 (25см-4,6 мм, 5 мкм, 5 мкм)	10 мМ тетрабутиламмония дигидрофосфат, (45:55) ацетонитрил – 10 мМ фосфатный буфер (рН 4,2)	Spectr oflow 757	10-30 мкг/мл	25	Фруктовые соки, пюре, концентраты соков, карамель	161
(10 красителе) E102, E110, E123, E124, E129, оранже I, оранже II	Cosmosil C18 column (125 - 2,0 мм, 5 мкм)	А: 3 мМ триэтиламин, (рН 6,2, уксусная кислота), В: метанол (градиентное элюирование А: 95-30% - 35 мин, 30-95% -5 мин; В: 5-70% -35 мин, 70-5%- 5 мин)	UV-PDA, ES-MS	0,05 – 10 мг/л	30	безалкогольные напитки, джемы, соленые овощи, соленая рыба	162

1	2	3	4	5	6	7	8
E102, E127, E132, E133, E142, E151	Spherisorb ODS-2 RP-C18 (25 см×4,6 мм, 5 мкм)	А: ацетонитрил, В: фосфорная кислота (рН 5,5), ЦТАБ (0,07 г/л), (градиентное элюирование 45-65% А)	UV-DAD	E102, E151: 0,09 – 8 мкг/мл, E142: 0,02 – 2 мкг/мл, E132: 0,06 – 5 мкг/мл, E133: 0,01 – 2 мкг/мл	8	йогурт, мороженое, молочные напитки, десерты	163
E123, E124, E129, Судан I-IV, Пара ред, Судан красный G	TC-C18 (250 мм×4,6 мм, 5 мкм)	А: 0,02 М ацетат аммония и 0,01 М додецилтриметиламмония хлорид В: ацетонитрил (градиентное элюирование 45-100-45%)	DAD	0,010 – 0,250 мг/кг	30	специи	87
E102, E104, E110, E122, E124, E127, E132, E133	Lichrospher 100 RP C-18 (125 мм×4,5 мм, 5 мкм)	А: вода-ацетонитрил (50:50), 0,35 М 1-гексадецилтриметиламмония бромид (рН 7,5) В: вода-ацетонитрил (50:50) (градиентное элюирование 30-80% А, 70-20% В)	DAD	E102: 0,3 - 73 мг/л, E104: 0,3 – 65 мг/л, E110: 0,4 - 70 мг/л, E122: 0,4 - 82 мг/л, E127: 0,5 - 85 мг/л, E124: 0,8 - 93 мг/л, E133: 0,15 -45 мг/л,	40	напитки, джемы, конфеты, концентраты напитков	164
<b>Мицеллярная ВЭЖХ</b>							
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E132, E133	Eurospher-100 C8 (4,6×250 мм, 5 мкм)	Тритон X-100, 50 мМ фосфатный буфер (рН 7)	UV-VIS	E102: 0,5- 2,5 мг/л, E104: 2 – 15 мг/л, E110, E124: 1-220 мг/л, (8 красителей)	30	Печенья, окрашенный рис, шафран, напитки	33
E102, E104, E110, E122, E124, E129, E132, E133	Eurospher-100 C8 (250 мм×4,6 мм, 5 мкм)	50 мМ фосфатный буферный раствор (рН 7,0), Тритон X-100 (0,25 %)	UV-VIS	E102: 0,5 – 2,5 мкг/мл; E104: 2 – 15 мкг/мл; E110, E132: 1-10 мкг/мл; E122: 2 -25 мкг/мл; E124: 1 - 20 мкг/мл; E133: 2 - 25 мкг/мл	35	Напитки, сиропы, конфеты, резиновое желе, жевательная резина	24

1	2	3	4	5	6	7	8
E102, E110, E133	microsorb C18 (25 см×4,6 мм, 5 мкм)	0,25% Тритон X-100, 50 мМ фосфатный буферный раствор (рН 7)	PDA с UV-DAD	1,00 - 50,0 мг/л	8	искусственные соки, желе	165
<b>УЭЖХ</b>							
E102, E110, E123, E124, E133, E127, E129	ВЕН C18 (2,1 – 100 мм, 1,7 мкм)	А: ацетат аммония 0,02 М В: ацетонитрил (градиентное элюирование 5-30-98- 5% В)	PDA	0,05 – 10,0 мг/кг	3,5	Мясные продукты	166
17 красит., вкл. E102, E110, E123, E124, E129, E133	ACQUITY ВЕН C18 (2,1 – 50 мм, 1,7 мкм)	А: 20 мМ р-р ацетата аммония, 0,02% р-р уксусной кислоты (рН 5), В: ацетонитрил (градиентное элюирование 5-80-5% А)	DAD	0,1 – 10 мкг/мл	15	Мясные продукты (колбаса, сосиски)	46
E102, E110, E123, E124, E133	ВЕН C18 (50 – 2,1 мм, 1,7 мкм)	А: 10 мМ р-р ацетата аммония, В: метнол-ацетонитрил (9:1), 002% трифторуксусная кислота (градиентное элюирование 95-10-95% А)	MS/MS	E102: 1,0 – 300 мкг/л; E110: 0,3 – 100 мкг/л; E123: 1,5 – 300 мкг/л, E124: 0,1 – 100 мкг/л, E133: 0,03 – 100 мкг/л	6	вина	167
E102, E110, E122, E123, E124, E127, E129, E131, E132, E133	UPLC ВЕН C18 (100 - 2,1 мм, 1,7 мкм)	А: 20 мМ р-р формиат аммония, 0,1% муравьиная кислота, рН 3,8, В: метанол (градиентное элюирование 20 - 95% В)	DAD-MS/MS	E102, E110 E124, E132: 0,20 – 50 мкг/мл, E122, E123: 0,78 – 50 мкг/мл, E129, E133: 0,40 – 50 мкг/мл, E127, E131: 1,56 – 50 мкг/мл	3	Стружки креветок, напитки	59

1	2	3	4	5	6	7	8
11 красителей, включая E107, E122	BEH Shield RP18 (2,1-100 мм, 1,7 мкм)	А: метанол, В: 0,1% р-р аммиака в воде (градиентное элюирование 35-90-35 % А)	MS	5 – 200 нг/г	10	напитки	56
11 красителей, включая E102, E110, E123, E125, E129, E133	Waters Acquity HSS T3 column (100 – 2,1 мм, 1,8 мкм)	А: вода, В: ацетонитрил (градиентное элюирование 98-20- 98% А)	MS/M S	0,1 – 50 мкг/л	9	косметика	168
E102, E110, E120, E123, E127, E129, E133	Shimpack XR- ODS II (100 мм × 2,0 мм, 2,2 мкм)	А: 5 mM р-р ацетата аммония в ацетонитриле, В: 5 mM р-р ацетонитрил в воде (градиентное элюирование 0280-2 % А)	MS/M S	E102, E120, E123, E129, E133: 5 – 1000 мкг/л, E110, E127: 2,5 – 500 мкг/л	9	Вина и безалкогольн ые напитки	169