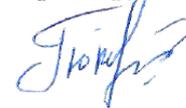


*на правах рукописи*



**Рамазанова Гюлселем Рамисовна**

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

02.00.02. – Аналитическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Научный руководитель доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
**Тихомирова Татьяна Ивановна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник научно-исследовательской части  
ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет"  
**Лосев Владимир Николаевич**

доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, проректор по учебной работе ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий"  
**Суханов Павел Тихонович**

Ведущая организация **ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет"**

Защита состоится 14 декабря 2016 г. в 16 ч. 30 мин. в аудитории 446 химического факультета на заседании диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3, химический факультет.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ октября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.88,  
кандидат химических наук



О.В. Моногарова

## Общая характеристика работы

**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 биodeградации 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 деградации, 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 аминогруппами (ХМК-NH<sub>2</sub>) и группами четвертичного аммониевого основания (ХМК-ЧАО), а также неполярных сорбентах – кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами (ХМК-С16), 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 состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (207 библиографических ссылок) и приложения. Работа изложена на 186 страницах машинописного текста и включает 49 рисунков, 39 таблиц.

## Основное содержание работы

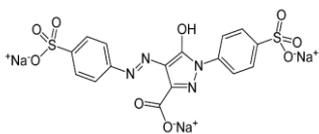
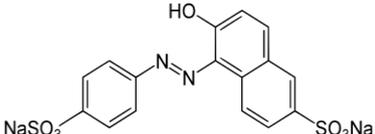
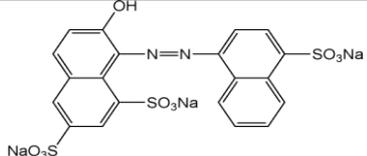
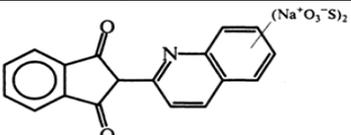
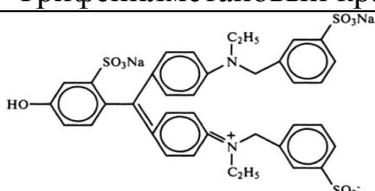
Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** (обзоре литературы) представлена общая информация о синтетических пищевых красителях и их влиянии на организм человека. Систематизированы данные о методах выделения красителей из продуктов питания и лекарственных препаратов, особое внимание уделено сорбционным методам. Систематизированы данные по методам определения красителей.

Во **второй главе** перечислены реагенты и аппаратура, используемые в работе, а также описана техника эксперимента. Объектами исследования служили 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 organics*,  $\geq 95\%$ ) (табл. 1).

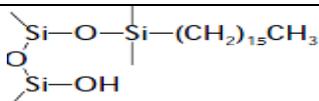
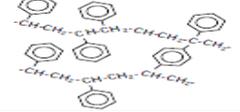
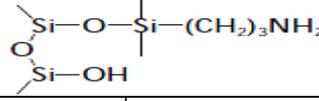
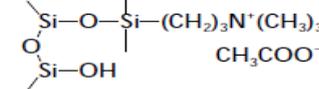
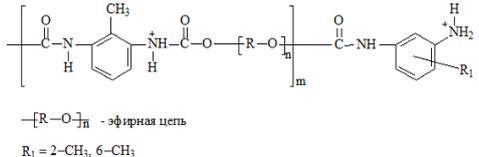
Исходные растворы красителей (1,0 г/л) приготовлены по методике ГОСТа Р 52470 – 2005. Рабочие растворы (0,1 г/л) готовили разбавлением исходного раствора в воде.

**Таблица 1.** Перечень изученных красителей, значения  $pK_a$  и фактора гидрофобности  $\lg P_{ow}$

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

\* Рассчитаны с помощью программы ACD Labs.

**Таблица 2.** 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)	 <small>—[R—O]—<sub>n</sub>— эфирная цепь  R<sub>1</sub> = 2-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub></small>	0,3	—	—

\*Содержание привитых групп 16,5 % С.

В качестве сорбентов использовали ХМК-С16 (ЗАО «БиоХимМак СТ»), сверхсшитый полистирол (ЗАО «БиоХимМак СТ»), кремнезем марки КСК-Г (ЗАО «БиоХимМак СТ»), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («Merck», Германия, х.ч), ХМК-NH<sub>2</sub> (ЗАО «БиоХимМак СТ»), ISOLUTE PE-AX – кремнезем, модифицированный группами четвертичного аммониевого основания (ацетат-противоион) («Biotage», ЕС), а также ППУ, на основе простых эфиров (табл. 2). Физико-химические параметры сорбентов представлены сообразно данным производителей, за исключением γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ППУ, для которых удельная поверхность была измерена методом БЭТ.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия). Молекулярные спектры поглощения красителей регистрировали на спектрофотометре СФ-103 (Аквилон, Россия). Пробирки встряхивали на механическом вибросмесителе ЭКРОС-6500 (Санкт-Петербург, Россия). Для измерения рН растворов использовали рН-метр «Эксперт рН» (России) со стеклянным электродом. Спектры диффузного отражения снимали на мини-спектрофотометре Eye-One Pro X-Rite (GretagMacbeth, Швейцария).

Для изучения 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 рН и разбавляли водой до 10,0 мл. Затем вносили навеску сорбента (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ХМК-С16, КСК-Г, ХМК-NH<sub>2</sub>, ХМК-ЧАО – 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 красителей в водной фазе определяли по градуировочным зависимостям, построенным при максимальных длинах волн поглощения каждого красителя ( $\lambda_{\text{ТАР}} = 427$  нм,  $\lambda_{\text{ХЖ}} = 411$  нм,  $\lambda_{\text{ЖЗ}} = 484$  нм,  $\lambda_{\text{П-4R}} = 506$  нм,  $\lambda_{\text{ЗП}} = 627$  нм). Содержание на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе.

Для изучения сорбции в динамическом режиме использовали колонку (диаметр 0,5 см), в которую вносили точную навеску сорбента и пропускали анализируемый раствор с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 – 5,0 мл/мин. Перед использованием колонку кондиционировали ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 10,0 мл 0,01 М НСl, ХМК-С16 – 0,5 мл этанола). После проведения сорбции красителей сорбент выбивали из колонки, перемешивали, сушили и измеряли спектры диффузного отражения. Расчет производили по градуировочным зависимостям, построенным с использованием соответствующей навески сорбента в динамическом режиме.

При разделении красителей на мини-колонке детектирование проводили спектрофотометрически при максимальных длинах волн поглощения каждого красителя. После сорбции и десорбции колонку промывали 3,0 мл ацетонитрила и 10,0 мл воды.

Основные результаты и их обсуждение представлены в главах 3 – 5.

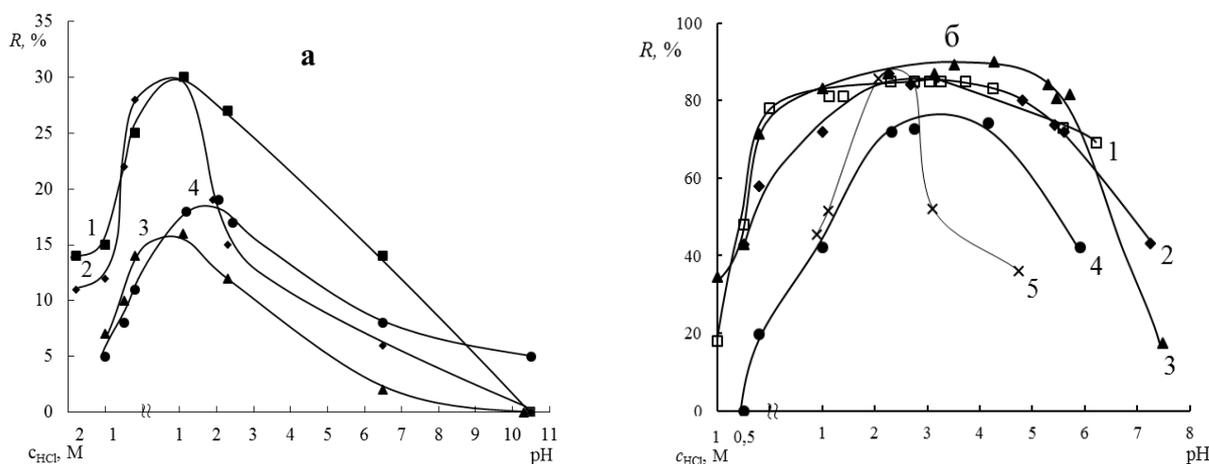
### **Особенности сорбции красителей на различных сорбентах**

В **третьей главе** приведены данные об особенностях сорбции красителей на различных по природе сорбентах:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ХМК-С16, КСК-Г, ХМК- $\text{NH}_2$ , ХМК-ЧАО, ППУ и ССПС в зависимости от условий извлечения. Основная цель состояла в выявлении закономерностей сорбции красителей на данных сорбентах, сопоставлении и интерпретации полученных данных и выявлении наиболее перспективного сорбента для выделения и концентрирования красителей.

В статическом режиме изучена сорбция красителей на выбранных сорбентах в зависимости от времени контакта фаз, значения рН, ионной силы растворов и концентрации красителей.

Время установления сорбционного равновесия составляет 10, 15, 30, 60 и 180 мин на ХМК- $\text{NH}_2$ , ХМК-С16,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ППУ и ССПС соответственно. Большее время установления сорбционного равновесия на ССПС, очевидно, связано с низкой скоростью диффузии молекул красителя в микропоры сорбента.

Сорбция красителей зависит от природы сорбента, а также от структуры и формы существования красителей. На сорбентах, имеющих анионообменные центры ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ППУ, ХМК- $\text{NH}_2$ , ХМК-ЧАО), характер зависимостей степеней извлечения красителей от рН раствора в целом идентичен. Максимальная степень извлечения наблюдается в области рН 1 – 5. Уменьшение сорбции при рН < 1 может быть связано как с уменьшением заряда красителей, так и конкурирующим действием хлорид-иона, при рН > 5 степень извлечения уменьшается из-за уменьшения концентрации анионообменных центров на поверхности сорбентов.



**Рис. 1.** Зависимость степени сорбции красителей от pH на ППУ (а) и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б). а: 1 – П-4R, 2 – ЖЗ, 3 – ТАР, 4 – ЗП ( $m_c = 0,02$  г); б: 1 – П-4R, 2 – ЖЗ, 3 – ТАР, 4 – ЗП, 5 – ХЖ ( $m_c = 0,10$  г);  $c = 0,01$  г/л,  $V_{\text{в}} = 10,0$  мл.

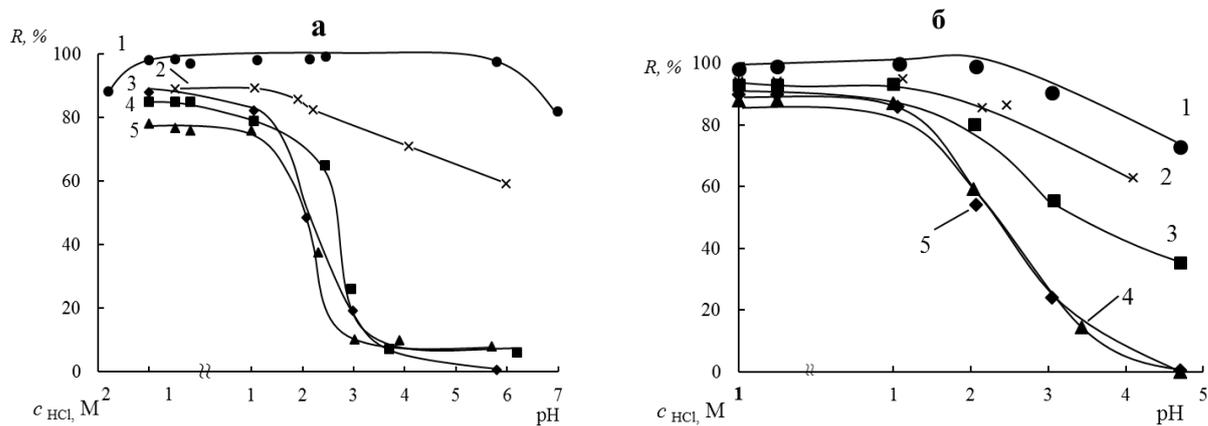
Исключением является ХМК-ЧАО, максимальное извлечение красителей на котором наблюдается в более широкой области pH. Можно предположить, что основной вклад в сорбцию вносят электростатические взаимодействия сульфогрупп красителей и положительно заряженной в кислых средах поверхности сорбентов.

Степень извлечения красителей на ППУ (рис. 1а) максимальна в области 0,2 М HCl – pH 2, но не превышает 30%. Для красителей, имеющих в своей структуре конденсированные бензольные кольца (П-4R и ЖЗ), максимум сорбции на ППУ сдвинут в более кислую область. Вероятно, это объясняется тем, что на ППУ помимо электростатических возможны и другого рода взаимодействия, например, гидрофобные, которые характерны для сорбционных систем с участием ППУ.

На оксиде алюминия сорбция азокрасителей (ЖЗ, П-4R, ТАР) начинается в менее кислых средах (рис. 1б), максимальна при pH 1 – 5. Краситель хинофталонового ряда – ХЖ и трифенилметанового ряда – ЗП сорбируются в более узкой области кислотности.

Электростатический тип взаимодействия характерен и для кремнеземных сорбентов, модифицированных аминогруппами (ХМК-NH<sub>2</sub>) и группами четвертичного аммониевого основания (ХМК-ЧАО). Сорбция наблюдается в области pH раствора (1 – 7), в которой красители находятся в ионизированной форме, а аминные группы кремнеземного сорбента протонированы.

Иная картина наблюдается на неполярных сорбентах. Степень извлечения азокрасителей на ХМК-С16 и ССПС максимальна в кислой среде (1 М HCl – pH 1) и составляет 76 – 88 % и 82 – 96 % соответственно (рис. 2). Извлечение красителя хинофталонового ряда (ХЖ) также максимально в кислой среде (1 М HCl – pH 2), однако сорбция наблюдается даже при 6. В растворе 1 М HCl доминирует молекулярная и однозарядная форма азокрасителей, при pH > 2 – двух и трехзарядные формы. На гидрофобных поверхностях сорбентов из водных растворов могут сорбироваться как молекулярные, так и ионизированные формы соединений, однако коэффициент распределения заряженных форм значительно ниже.



**Рис. 2.** Зависимость степени сорбции красителей от pH на ХМК-С16 (а) и ССПС (б). а: 1 – ЗП, 2 – ХЖ, 3 – П-4R, 4 – ЖЗ, 5 – ТАР ( $m_c = 0,10$  г,  $c = 0,01$  г/л,  $V_B = 10,0$  мл); б: 1 – ЗП ( $c = 0,005$  г/л), 2 – ХЖ ( $c = 0,01$  г/л), 3 – ЖЗ ( $c = 0,01$  г/л), 4 – ТАР ( $c = 0,01$  г/л), 5 – П-4R ( $c = 0,01$  г/л) ( $m_c = 0,02$  г,  $V_B = 10,0$  мл).

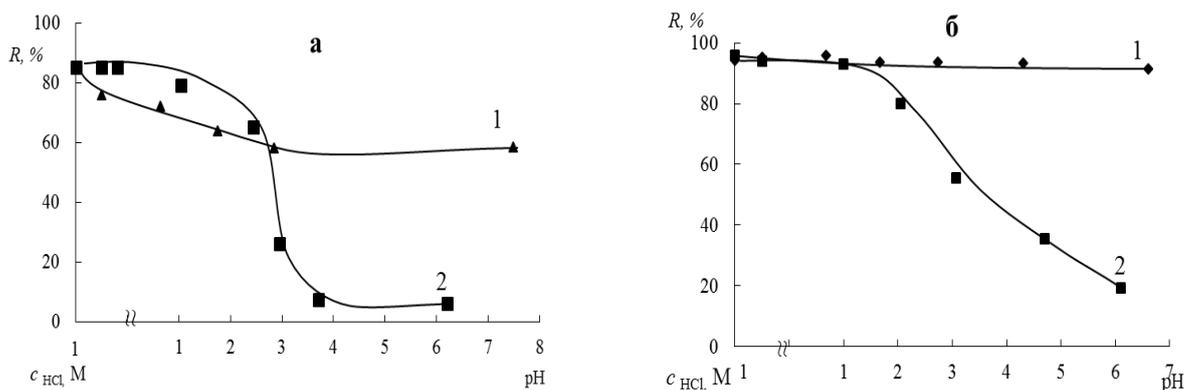
Краситель трифенилметанового ряда (ЗП) сорбируется на ХМК-С16 и ССПС в более широкой области pH (рис. 2) и степень извлечения достигает 99 %. Большая эффективность извлечения ЗП на неполярных сорбентах согласуется с его фактором гидрофобности ( $\lg P$ ), значение которого превышает  $\lg P$  других изученных красителей.

Аномально широкая область pH количественной сорбции на ХМК-С16 может быть обусловлена дополнительными специфическими взаимодействиями ЗП с остаточными силанольными группами сорбента. Установлено, что в отличие от азокрасителей ЗП сорбируется на матрице сорбента — кремнеземе КСК-Г (максимальная сорбция при pH 2 составляет 16%).

Увеличение ионной силы раствора уменьшает извлечение на сорбентах, для которых характерен ионообменный механизм сорбции. Степень извлечения на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  уменьшается от 87 – 73 до 32 – 11 % при увеличении ионной силы раствора ( $I$ ) от 0,01 до 1 М (NaCl); на ХМК-ЧАО сорбция уменьшается до 12% при  $I = 0,5$  М (pH 4,0), а на ХМК-NH<sub>2</sub> до 13% при  $I = 0,2$  М (pH 6,0). Уменьшение извлечения наблюдается и на ППУ: при ионной силе равной 0,2 М для ЗП и 0,5 М для П-4R извлечение не происходит.

На неполярном сорбенте ХМК-С16 увеличение ионной силы раствора практически не влияет на сорбцию красителей. В оптимальных условиях (pH 1) степень извлечения незначительно уменьшается в интервале 0,01 – 1 М NaCl (на 2 – 8 %).

Высокий солевой фон резко изменяет зависимость извлечения красителей от кислотности водной фазы на ХМК-С16 и ССПС (рис. 3). Сорбция, например, ЖЗ из растворов с ионной силой 1,0 М незначительно уменьшается при увеличении pH на ХМК-С16 (с 85% при извлечении из 1 М HCl до 57 % при pH 7). На ССПС при постоянной ионной силе раствора степень извлечения не зависит от pH в интервале 1М HCl – pH 7 и составляет 92 – 96 %. Это, вероятно, связано с тем, что сорбция при pH > 2 многозарядных форм красителей приводит к появлению отрицательного заряда на гидрофобных поверхностях сорбентов. Проведение сорбции из растворов с высокой ионной силой может подавлять заряд поверхности, что приводит к увеличению степени извлечения.



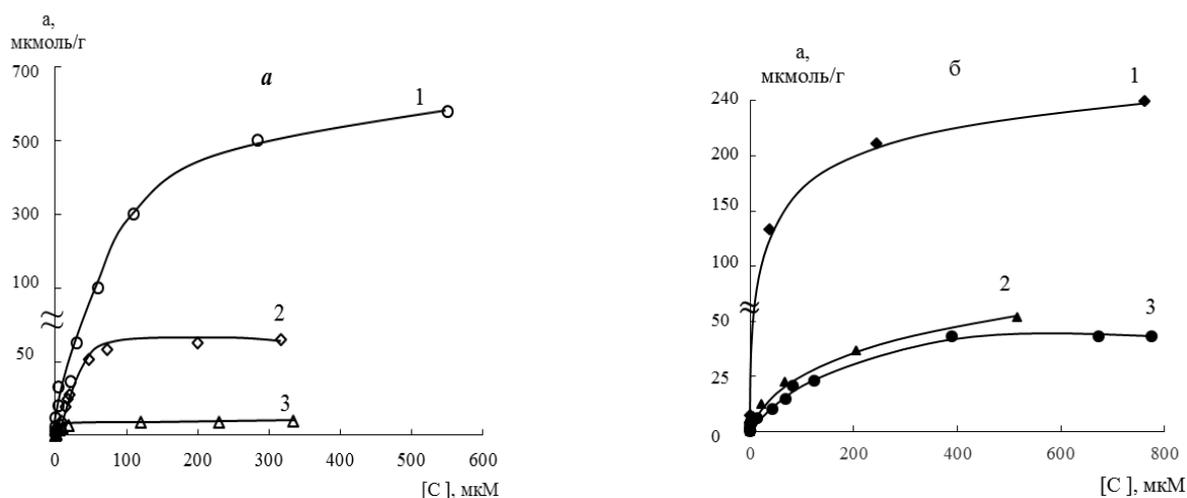
**Рис. 3.** Зависимость степени сорбции Желтого «солнечный закат» FCF от pH на: **а** – ХМК-С16 ( $m_c = 0,10$  г), **б** – ССПС ( $m_c = 0,02$  г). 1 – I = 1 М (NaCl); 2 – NaCl не вводили;  $c = 0,01$  г/л,  $V_v = 10,0$  мл.

Изотермы сорбции красителей в интервале равновесных концентраций 0,005 – 0,8 мМ (рис. 4) удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра, кроме изотерм сорбции на ППУ, которые можно отнести к изотермам S – типа. Рассчитаны коэффициенты распределения (D) в области линейности изотерм (табл. 3).

В соответствии с коэффициентами распределения эффективность извлечения красителей увеличивается в ряду:

- $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 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 (оксиде алюминия) и неполярных (ХМК-С16 и ССПС) сорбентах связано с различными механизмами сорбции. Сорбция на оксиде алюминия осуществляется за счет электростатических взаимодействий, поэтому в данном случае большую роль играет заряд сорбата. Эффективность извлечения на гидрофобных сорбентах, в целом, коррелирует с рассчитанными значениями фактора гидрофобности ( $\lg P$ ).



**Рис. 4.** Изотермы сорбции Зеленого прочного FCF (**а**) и Посно 4R (**б**) на: 1 – ССПС ( $m_c = 0,02$  г), 2 – ХМК-С16 ( $m_c = 0,10$  г), 3 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m_c = 0,10$ ). **Условия а:** 1 –  $c_{HCl} = 1$  М, 2 – pH 1,0, 3 – pH 2,7; **Условия б:** 1 –  $c_{HCl} = 1$  М, 2 –  $c_{HCl} = 1$  М, 3 – pH 2,7;  $V_v = 10,0$  мл.

Определены значения сорбционной емкости сорбентов по отношению к красителям ( $a_m$ ) (табл. 3), на основании которых оценены площади проекции молекул красителей на поверхность сорбентов. Эти значения сопоставлены с площадями самих молекул, оцененными с помощью программы MarvinSketch с применением опции учета ван-дер-ваальсовых радиусов. При сорбции на ХМК-С16 и ССПС эти величины близки друг к другу. Следовательно, можно предположить образование монослоя при плоскопараллельной ориентации молекул красителя относительно поверхности сорбента. Исключением является краситель ЗП, для которого площадь проекции молекулы на поверхность ХМК-С16 меньше в 1,5 раза площади самой молекулы, что может свидетельствовать об изменении ориентации молекул красителя и проникновении молекул в гидрофобный привитый слой сорбента. Еще большая разница (почти в 5 раз) наблюдается при извлечении ЗП на ССПС. Это может быть связано как с изменением ориентации молекул ЗП, так и с полимолекулярной сорбцией.

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

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

**Таблица 3.** Значения сорбционной емкости ( $a_m$ , мкмоль/г) и коэффициентов распределения ( $D$ , см<sup>3</sup>/г) красителей при сорбции на различных сорбентах ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ХМК-С16:  $m_c = 0,10$  г; ССПС, ППУ:  $m_c = 0,02$  г; pH: ППУ – 2,3,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,7, ХМК-С16 – ЗП (pH 1), ХЖ ( $c_{HCl} = 0,5$  М), ЖЗ, П-4R, ТАР ( $c_{HCl} = 1$  М), ССПС –  $c_{HCl} = 1$  М;  $V_v = 10,0$  мл,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$

Краситель \ Сорбент	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ХМК-С16		ССПС		ППУ	
	$a_m$	$D \cdot 10^{-2}$	$a_m$	$D \cdot 10^{-2}$	$a_m$	$D \cdot 10^{-3}$	$a_m$	$D \cdot 10^{-2}$
ТАР	25	6,5 ± 0,5	38	4,2 ± 0,3	220	3,6 ± 0,3	–	–
ХЖ	25	4,5 ± 0,4	70	13,0 ± 1,0	440	55,0 ± 5,8	–	–
ЖЗ	11	5,5 ± 0,4	65	4,4 ± 0,2	270	6,0 ± 0,5	–	–
П-4R	35	11,5 ± 0,8	50	5,0 ± 0,4	230	13,4 ± 0,4	49	1,5 ± 0,2
ЗП	9	5,2 ± 0,6	62	14,0 ± 0,8	650	25,1 ± 0,9	2	2,6 ± 0,2

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.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что при сорбции на оксиде алюминия, ППУ, ХМК-ЧАО и ХМК-NH<sub>2</sub> доминирует электростатический характер взаимодействия красителей с поверхностью

сорбентов, в то время как на неполярных сорбентах (ССПС, ХМК-С16) сорбция проходит преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий.

### **Сорбция в динамических условиях**

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

Установлено, что количественное извлечение азокрасителя (ЖЗ) на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  возможно из 1 л водного раствора (табл. 4), на кремнеземном сорбенте только из 200 мл, в то время как трифенилметановый краситель ЗП количественно извлекается на ХМК-С16 из объема 2 л. Определение красителей проводили методом СДО непосредственно в фазе сорбента. Коэффициенты концентрирования азокрасителей при излечении на оксиде алюминия составили  $5 \cdot 10^3$ , а для ЗП на ХМК-С16 –  $1,0 \cdot 10^4$ . Предел обнаружения ЖЗ и ЗП с учетом концентрирования на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  составил 3 мкг/л и 1,5 мкг/л соответственно, ЗП на ХМК-С16 0,3 мкг/л, тогда как в случае спектрофотометрического определения ЖЗ и ЗП пределы обнаружения составляют 1,5 мг/л и 0,8 мг/л соответственно.

**Таблица 4.** Зависимость сорбции красителей от объема пробы на различных сорбентах в динамическом режиме ( $m_c = 0,20$  г,  $m_{жз} = 0,1$  мг,  $m_{зп} = 0,1$  мг, скорость пропускания 4 – 5 мл/мин,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Сорбент	Краситель	Условия извлечения	V, мл	R, %
ХМК-С16	ЖЗ	0,2 М HCl	200	$91 \pm 2$
			500	$53 \pm 3$
	ЗП	2000	$101 \pm 5$	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ЖЗ	pH 2,3	500	$103 \pm 8$
			1000	$105 \pm 5$
	ЗП		500	$100 \pm 2$
			1000	$85 \pm 6$

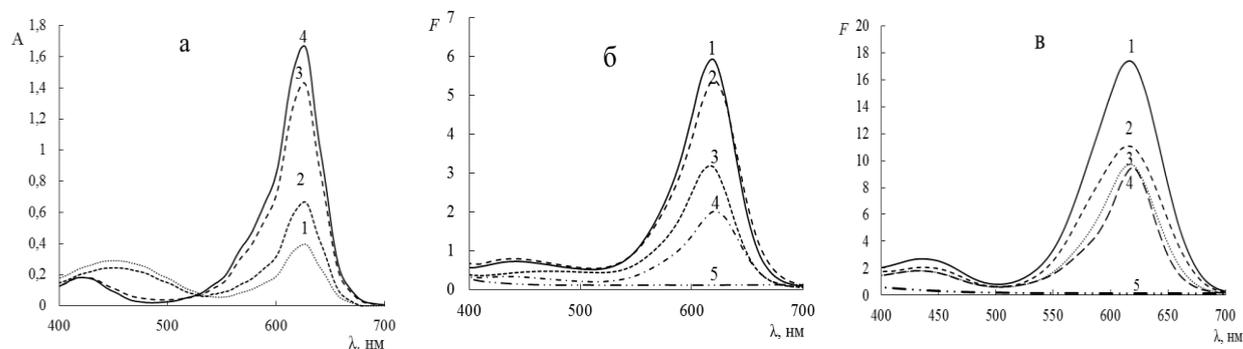
### **Определение красителей методом спектроскопии диффузного отражения с предварительным сорбционным концентрированием**

**Глава 4** посвящена изучению спектральных характеристик изученных красителей в фазе сорбентов и разработке методик их спектроскопического определения методом СДО после предварительного сорбционного концентрирования. Там же приведены примеры определения некоторых красителей в объектах.

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.

Методом СДО исследованы спектральные характеристики красителей на поверхности сорбентов и проведено их сравнение со спектральными характеристиками в водных растворах. Установлено, что в спектрах диффузного

отражения азокрасителей (ТАР, ЖЗ, П-4R) и красителя хинофталонового ряда (ХЖ) на поверхности сорбентов (ППУ, ХМК-С16,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при разных значениях рН водного раствора, присутствует только одна полоса поглощения, и положение максимума в диапазоне 0,5 М НСl – рН 8 не зависит от рН сорбции. 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. 5а) 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 (0,5 М НСl) до 1:9 (рН ~ 6,5). В спектрах диффузного отражения ЗП на поверхности сорбентов (ППУ, ХМК-С16, ССПС и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в интервале 1 М НСl – рН ~ 6,5, доминирует полоса поглощения при 620 – 630 нм, причем отношение значений функции  $F$  при 450 и 624 нм, в отличие от водного раствора, остается практически постоянным (рис. 5 б, в).



**Рис. 5.** Спектры поглощения (а) и спектры диффузного отражения на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) и ХМК-С16 (в) Зеленого прочного FCF: **Условия а:** (1 – 0,5 М НСl, 2 – 0,2 М НСl, 3 – рН 3, 4 – рН ~ 6,5); **б:** (1 – рН 2,8; 2 – рН 4,1; 3 – рН 5,9; 4 –  $c_{\text{НСl}} = 0,2$  М; 5 – сорбент); **в:** (1 – рН 6,3; 2 –  $c_{\text{НСl}} = 0,5$  М; 3 – рН 1,1; 4 –  $c_{\text{НСl}} = 1,0$  М; 5 – сорбент);  $c = 0,01$  г/л,  $m_c = 0,10$  г.

Различная интенсивность в спектрах диффузного отражения на рис. 5 связана со степенью извлечения красителя, которая меняется в зависимости от условий извлечения.

Зависимости степени извлечения красителей и функции  $F$  от рН для каждого сорбента и красителя практически идентичны. Исключением является необычное увеличение значения  $F$  для П-4R и ЖЗ при рН < 2 на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ППУ при постоянной степени извлечения. Более наглядно установленный факт можно видеть при построении зависимости отношения  $\Delta F/a$  от рН, где  $\Delta F$  – разница между значением  $F$  сорбента с красителем и сорбентом,  $a$  – величина адсорбции красителя (мкмоль/г). Величина  $\Delta F/a$ , согласно теории, пропорциональна молярному коэффициенту поглощения. Установлено, что  $\Delta F/a$  для ЖЗ и П-4R увеличивается в 2 раза при сорбции на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при рН < 2, на ППУ в области 0,5 – 1,5 М НСl по сравнению с извлечением в менее кислых средах. Следует отметить, что в водном растворе молярные коэффициенты поглощения данных красителей в диапазоне 1М НСl – рН 8,5 не изменяются. Для других изученных красителей такой эффект не наблюдался, значение  $\Delta F/a$  оставалось практически постоянным в изученном диапазоне рН.

**Таблица 5.** Характеристики градуировочных зависимостей  $\Delta F$  от концентрации красителей в водном растворе и пределы обнаружения при их определении на поверхности сорбентов методом СДО ( $m_c = 0,10$  г,  $V = 10,0$  мл,  $\lambda_{ХЖ} = 430$  нм,  $\lambda_{ТАР} = 430$  нм,  $\lambda_{ЖЗ} = 480$  нм,  $\lambda_{П-4R} = 510$  нм,  $\lambda_{ЗП} = 620$  нм)

Краситель	Условия извлечения	Градуировочные уравнения, $\Delta F = kc$ ; $c$ , мг/л	Коэффициент корреляции	Область линейности, мг/л	$C_{min}$ , мг/л	$C_{min}$ , мкг на 0,1г сорбента
<b>ХМК-С16</b>						
ТАР	0,5 М НСl	$y = 0,7784x$	$r = 0,995$	1 – 10	0,06	0,6
ХЖ		$y = 1,1778x$	$r = 0,996$	1 – 8	0,04	0,4
ЖЗ		$y = 0,6929x$	$r = 0,999$	0,5 – 20	0,05	0,5
П-4R		$y = 0,7757x$	$r = 0,999$	1 – 15	0,05	0,5
ЗП	pH 6,3	$y = 1,9757x$	$r = 0,997$	0,3 – 7	0,02	0,2
<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>						
ТАР	pH 2,7	$y = 0,1759x$	$r = 0,999$	2 – 34	0,20	2,0
ЖЗ		$y = 0,2196x$	$r = 0,998$	1 – 45	0,12	1,2
П-4R		$y = 0,2392x$	$r = 0,997$	2,5 – 25	0,11	1,1
ЗП		$y = 0,7229x$	$r = 0,998$	0,7 – 10	0,04	0,4
<b>ППУ*</b>						
П-4R	pH 2,3	$y = 0,0757x$	$r = 0,995$	4 – 15	0,53	1,8
ЗП		$y = 1,2958x$	$r = 0,993$	0,3 – 1,7	0,03	0,1

\* масса ППУ  $0,02 \pm 0,001$  г.

Изученные сорбенты, за исключением ССПС, не имеют собственной окраски, и спектры их диффузного отражения характеризуются отсутствием значительного поглощения в видимой области спектра, поэтому они могут быть успешно использованы для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения.

Для всех изученных красителей установлено, что  $F$  линейно связана с их концентрацией в водном растворе в пределах линейных участков изотерм сорбции, что может быть использовано для определения этих соединений.

При построении градуировочных графиков в пробирки емкостью 15 мл вносили аликвоты растворов красителей, создавали оптимальное значение кислотности, добавляя раствор НСl и доводили объем раствора до 10,0 мл дистиллированной водой. Затем вносили навеску сорбента ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ХМК-С16 – 0,10 г; ППУ – 0,02 г) и пробирки встряхивали на вибросмесителе ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30 мин, ХМК-С16 – 15 мин, ППУ – 60 мин). Далее сорбент отфильтровывали, высушивали и измеряли спектры диффузного отражения.

В табл. 5 представлены уравнения градуировочных графиков зависимости функции  $\Delta F$  от концентрации красителей в водной фазе и значения диапазона их линейности. Также приведены значения пределов обнаружения красителей при их извлечении из объема пробы 10 мл, а также пределы обнаружения на навесках сорбентов 0,1 и 0,02 г.

Следует отметить, что коэффициенты чувствительности градуировочных зависимостей на ХМК-С16 в несколько раз выше, чем на других сорбентах.

### Анализ смесей

В реальных объектах, как правило, присутствуют несколько красителей. Возможность определения красителей при совместном присутствии методом СДО была изучена на примере смеси ТАР и ЗП, которые извлекались на оксид алюминия. Содержание красителей в смесях рассчитывали методом множественной линейной регрессии, предварительно рассчитав для каждого красителя величину  $K=\Delta F/c$  ( $K$  – коэффициент чувствительности,  $\Delta F$  – разница между значением  $F$  сорбента с красителем и сорбентом,  $c$  – концентрация аналита, М), которая пропорциональна коэффициенту молярного поглощения красителей.

Метод множественной линейной регрессии применяли с использованием программы Microsoft Excel, с помощью надстройки Пакет анализа/Регрессия. Для этого были выбраны 20 длин волн и определены соответствующие им значения  $K$  (для каждого красителя) и  $F$  (для смеси).

На основании полученных данных установлено, что ТАР и ЗП можно определять при совместном присутствии при соотношениях от 1:1 до 1:2, когда суммарная концентрация красителей не превышает 25 мкМ.

Оценена возможность анализа смесей (ХЖ и ЖЗ) с использованием метода проекции на латентные структуры (PLS) (расчеты проведены совместно с д.физ.мат. наук Померанцевым А.Л. и д.физ.мат. наук Родионовой О.Е.). Для применения данного метода получен массив данных, содержащий спектры диффузного отражения (в диапазоне 430 – 730 нм) для различных концентраций красителей. Концентрации индивидуальных соединений брали в диапазоне линейности градуировочных зависимостей функции  $F$  от концентрации красителя в водном растворе. Соотношение концентраций варьировали от 1:1 до 1:5. Показано, что при соотношении ХЖ и ЖЗ 1:5 и 5:1 наблюдается большая погрешность определения компонента с меньшим содержанием ( $\leq 2,5$  мг/л). Установлено, что данный метод может быть применен для определения красителей при соотношениях от 1:1 до 1:2.

\* \* \*

На основании проведенного исследования для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения красителей в реальных объектах сопоставлены сорбционные параметры извлечения красителей и их спектральные характеристики в фазе различных сорбентов.

Наиболее эффективным сорбентом является ССПС. Однако, длительность процесса сорбции, а также значительное собственное поглощение в видимой области спектра ограничивает его применение для сорбционно-спектроскопического определения красителей. Сорбция на ППУ отличается низкими значениями коэффициентов распределения, а также значительной зависимостью сорбции от ионной силы раствора. Эффективность извлечения на оксиде алюминия достаточно высока, однако сорбция на нем значительно уменьшается при извлечении из растворов с высоким солевым фоном.

Из всех изученных сорбентов наиболее перспективен с точки зрения поставленных задач является ХМК-С16, поскольку данный сорбент не уступает по эффективности извлечения оксиду алюминия и извлечение на нем не зависит от солевого состава раствора. Кроме того, важно отметить, что коэффициент чувствительности градуировочных зависимостей функции  $F$  от концентрации аналита на ХМК-С16 в несколько раз выше, чем на других сорбентах (табл. 5).

Поэтому для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения красителей в продуктах питания целесообразно использовать кремнеземный сорбент.

Найденные условия сорбционного концентрирования красителей на ХМК-С16 для их определения на поверхности сорбента методом СДО положены в основу методик определения в объектах.

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

#### ***Определение Зеленого прочного FCF***

Сорбция красителя трифенилметанового ряда (ЗП) и азокрасителей на ХМК-С16 существенно отличается, поэтому возможно проводить его селективное извлечение и последующее определение методом СДО. Проведено определение ЗП в растворе, содержащем смесь красителей (ЖЗ, ТАР, П-4R и ЗП). Исходная концентрация ЗП 5,0 мг/л. Найденная концентрация ЗП составила  $4,8 \pm 0,8$  мг/л ( $s_r = 0,06$ ,  $P = 0,95$ ,  $n = 3$ ).

*Определение в ополаскивателе «Colgate».* По предложенной сорбционно-спектроскопической методике проведено определение ЗП в ополаскивателе для полости рта «Colgate». Сорбцию проводили в динамическом режиме при pH ~ 5 с использованием мини-колонки (15 × 6 мм), заполненной сорбентом ХМК-С16 ( $m_c = 0,20$  г). Анализируемую пробу пропускали с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин. Затем колонку промывали 50,0 мл воды для удаления матричных компонентов. Содержание красителя рассчитывали по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях ( $y = 0,1224x$ , мкг,  $r = 0,999$ ). Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найдено» (табл. 6).

**Таблица 6.** Результаты определения Зеленого прочного FCF в ополаскивателе полости рта «Colgate» ( $m_{C16} = 0,20$  г,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Введено, мкг	Найдено, мкг	$s_r$
0	$8 \pm 2$	0,045
10	$17 \pm 2$	0,029

#### ***Определение красителя в оболочке капсулы лекарственного препарата «Троксевазин»***

Для определения красителя ХЖ в оболочке капсулы лекарственного препарата оболочку растворяли в 10,0 мл 0,5 М HCl в ультразвуковой бане в течение 20 мин. Аликвотную часть раствора переносили в пробирку емкостью 15 мл, добавляли HCl до получения 0,5 М раствора и разбавляли водой до 10,0 мл. Затем раствор переносили в пробирку с 0,10 г ХМК-С16 и встряхивали в течение 20 мин. Водную фазу отделяли от сорбента декантацией, добавляли новую навеску сорбента и еще раз проводили сорбцию. Сорбенты высушивали и измеряли спектры диффузного отражения. Полученные значения концентрации ХЖ, содержащегося в каждой фракции, суммировали. Результаты определения представлены в табл. 7.

**Таблица 7.** Результаты определения ХЖ в капсулах лекарственного препарата «Троксевазин» ( $m_n = 0,027$  г,  $c_{HCl} = 0,5$  М,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Введено, мкг	Найдено, мкг	Найдено, %
0	145 ± 9	0,62 ± 0,05
50	190 ± 10	
100	240 ± 12	

Правильность полученных результатов определения ХЖ проверена методом «введено-найденно» (табл. 7).

#### **Определение красителей в безалкогольных напитках**

Анализ напитков проводили без предварительной стадии пробоподготовки, извлекая красители в статическом режиме с использованием сорбента ХМК-С16 и дальнейшего их определения методом СДО. Правильность результатов проверяли методом «введено-найденно», а также сравнением с результатами независимого метода, полученными по методике ГОСТ Р 52470-2005 (табл. 8).

**Таблица 8.** Результаты определения красителей Желтый «солнечный закат» FCF и Понсо 4R в напитках ( $c_{HCl} = 0,5$  М,  $m_{C16} = 0,10$  г,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Образец (краситель)	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$s_r$
«Барбарисовый вкус» (П-4R)	0	21 ± 3	0,03
	8	27 ± 2	0,02
	15	35 ± 2	0,02
«О! Оранжевый» (ЖЗ)	0	44 ± 3	0,04
	0*	46 ± 3	0,05
	23	68 ± 2	0,02
	45	88 ± 3	0,03

\*Результаты определения ЖЗ по ГОСТ Р 52470-2005

### **Разделение и определение синтетических красителей с использованием гидрофобизированного силикагеля**

**Глава 5** посвящена оптимизации условий хроматографического разделения красителей на мини-колонке, заполненной ХМК-С16, и применение полученных результатов для определения красителей в напитке.

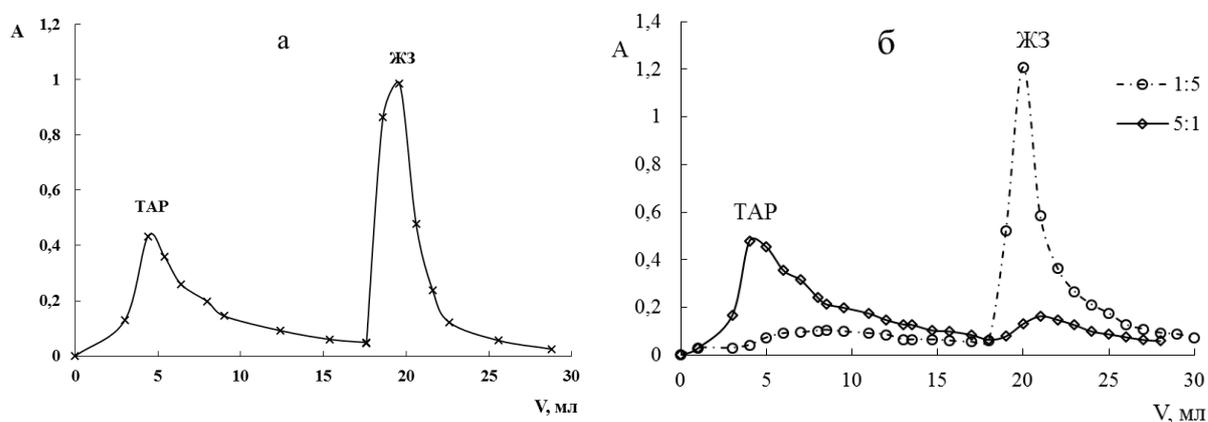
При получении необходимого цветового оттенка пищевых продуктов обычно применяют один или смеси двух, или трех красителей, крайне редко используют смеси с большим составом. Поэтому определение красителей с использованием дорогостоящего метода ВЭЖХ не всегда оправдано.

Было показано, что ХМК-С16 эффективен для сорбционного извлечения красителей из растворов сложного состава. С другой стороны, этот сорбент используется в качестве неподвижной фазы для разделения и определения красителей методом ВЭЖХ. Поэтому представлялось целесообразным после

сорбционного извлечения красителей на мини-колонке с ХМК-С16 провести их последующее разделение на той же колонке.

Сорбцию проводили в динамическом режиме в оптимальных условиях извлечения (рН 1) с использованием мини-колонки (40 × 5 мм), заполненной сорбентом (ХМК-С16) ( $m_c = 0,50$  г). В качестве модельной системы выбрана смесь ТАР и ЖЗ, которая наиболее часто встречается в пищевых продуктах. Оптическую плотность в элюате измеряли при максимальных длинах волн поглощения каждого красителя.

При выборе подвижной фазы для разделения красителей (ТАР и ЖЗ) изучено влияние рН, концентрации дигидрофосфата калия и содержание ацетонитрила. Установлено, что лучшее разделение красителей наблюдалось при следующем составе: рН – 3, концентрация дигидрофосфата калия равная 2 мМ и 2,5 %-ное содержание ацетонитрила. Порядок выхода красителей согласуется с установленным методом ВЭЖХ: менее удерживаемым является ТАР. Однако при 2,5 %-ном содержании ацетонитрила пик ЖЗ выходит размытым в течение длительного времени. Поэтому после выхода ТАР рекомендовано менять состав подвижной фазы, повышая концентрацию ацетонитрила до 10 % (рис. 6).



**Рис. 6.** Кривые элюирования смеси Тартразина и Желтого «солнечный закат» в соотношении: **а** – 1:1; **б** – 1:5 и 5:1 (20 и 100 мкг). Раствор элюента: с 1 по 17 мл элюент 1: 2,5% AcCN, 2 мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , рН 3, с 18 мл элюент 2: 10% AcCN, 2 мМ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , рН 3.

На рис. 6 представлены кривые элюирования модельной смеси ТАР и ЖЗ при соотношениях 1:1 (рис. 6 а) и 1:5 и 5:1 соответственно (рис. 6 б).

В оптимальных условиях построены градуировочные графики зависимости площади пика от концентрации красителей в водном растворе (ТАР:  $y = 2,2395x$ ,  $r = 0,999$ ; ЖЗ:  $y = 3,0426x$ ,  $r = 0,998$ ,  $x$  – концентрация, мкг/мл).

Показано, что в предложенных условиях возможно разделение ТАР и ЖЗ, ТАР и П-4R, ТАР и ХЖ.

Проведено определение красителей (ТАР и ЖЗ) в напитке «Festival» (табл. 9). Для этого к аликвоте анализируемого образца (4,5 мл) добавляли 0,5 мл 1 М HCl и полученный раствор пропускали через мини-колонку с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин. Далее в разработанных условиях проводили элюирование красителей. Результаты определения представлены в табл. 9.

**Таблица 9.** Результаты определения ТАР и ЖЗ в напитке «Festival» ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

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

Правильность предлагаемой методики проверена методом «введено-найденно» (табл. 9).

### 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 >  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  > ХМК-С16 > ППУ для азокрасителей, для ЗП и ХЖ: ССПС > ХМК-С16 >  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  > 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.

**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., Aparyi 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 Saparica conference on chromogenic and emissive materials “IC<sup>3</sup>EM 2014”, Saparica - 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.

*Автор выражает искреннюю благодарность акад. Ю.А. Золотову за постоянное внимание к работе; д.х.н. С.Г. Дмитриенко и к.х.н. В.В. Апяри за участие при обсуждении результатов исследования и за предоставленные реактивы; д.х.н. Г.И. Цизину, д.х.н. Т.Н. Шеховцовой, д.х.н. Е.И. Моросановой, к.х.н. Н.М. Сорокиной, к.х.н. М.А. Статкусу за плодотворное обсуждение диссертации; д.физ.мат. наук А. Л. Померанцеву и д.физмат. наук О.Е. Родионовой за консультацию при проведении расчетов методом проекции на латентные структуры; всем членам кафедры за отзывчивость, теплую атмосферу, помощь и поддержку при работе над диссертацией; всем дипломникам и студентам, участвовавшим в проведении эксперимента; своей семье за понимание, неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией.*