

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ

Д. А. Кривоносова, О. В. Ражик, А. Н. Зяблов, С. А. Хальзова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 05.05.2016 г.

Аннотация. В работе отработана методика определения синтетических красителей пьезоэлектрическими сенсорами модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками. Установлены метрологические характеристики сенсоров. Проверка правильности определения красителей E102, E110, E122, E131 выполнена методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение не превышает 10%.

Ключевые слова: синтетический краситель, E102, E110, E122, E131, полиамидокислота, полимеры с молекулярными отпечатками, пьезоэлектрический сенсор, экстракция, импринтинг-фактор.

Abstract. in the work the method of determination synthetic dyes with modified piezoelectric sensors has been developed. Metrological characteristics of sensors are established. The correctness of the synthetic dyes E102, E110, E122, E131 identification is tested by the method “introduced - found”. The relative standard deviation doesn't exceed 10%.

Keywords: synthetic dyes, polyamic acid, polymers with molecular imprints, piezoelectric sensor, extraction, imprinting factor.

Пищевые добавки пользуются спросом у производителей продуктов питания, поскольку позволяют использовать менее качественные исходные продукты, за счет улучшения химическими веществами вкуса, аромата, внешней привлекательности и сохранности продуктов [1, 2]. Сегодня производство большинства пищевых продуктов немислимо без внесения в рецептуру таких веществ, как пищевые добавки, к которым относятся синтетические красители.

При выборе красителя и его дозировки необходимо учитывать не только цвет и желаемую интенсивность окраски, но и физико-химические свойства пищевых систем, в которые он вносится, а также особенности технологии.

Широкое применение синтетических красителей, появившихся в последнее время благодаря достижениям химии, связано с их высокой устойчивостью к изменениям pH среды и действию кислот, стабильностью к нагреванию и свету,

большой окрашивающей способностью, легкостью дозирования, устойчивостью окраски при хранении продукта. В большинстве случаев они дешевле натуральных красителей [3].

Как правило, идентификацию красителей осуществляют спектральными и хроматографическими методами. Но зачастую требуется провести экспресс-анализ непосредственно на производстве. В этой связи наиболее перспективными могут быть химические сенсоры, обладающие высокой селективностью и чувствительностью определения [4]. Сенсор – это устройство, которое избирательно реагирует на химическое соединение за счет проходящей реакции на распознающем элементе и преобразует результат реакции в сигнал. Очевидно, что сенсоры должны стать важной неотъемлемой частью новых микроаналитических систем благодаря их уникальной селективности [5 – 6]. Поэтому целью работы было определение синтетических красителей в жидкостях пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были выбраны синтетические красители: тартразин E102, желтый «солнечный закат» E110, синий E131, азорубин E122. На первом этапе работы осуществляли экстракцию синтетического красителя из безалкогольных напитков на сорбентах (оксид алюминия, активированный уголь в соотношении 1:1) с последующей десорбцией аммиаком [7-8].

Определение красителей проводили на оригинальной установке, разработанной на кафедре аналитической химии ВГУ.

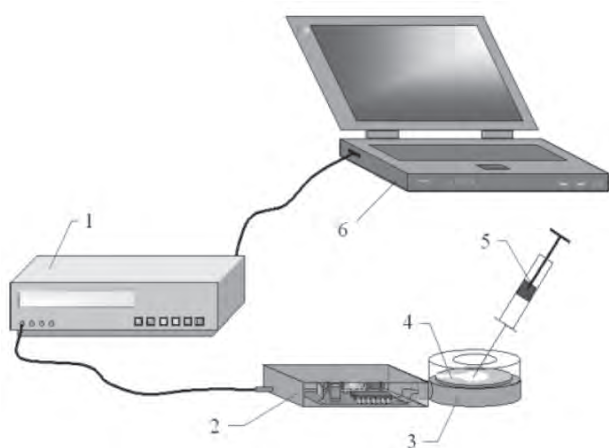


Рис. 1. Схема установки для определения аминокислот с пьезоэлектрическим сенсором. Обозначения: 1 – частотомер; 2 – генератор; 3 – ячейка; 4 – пьезоэлектрический сенсор; 5 – шприц для ввода пробы; 6 – компьютер

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол 35'25'') с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц.

Для создания селективных пьезоэлектрических сенсоров модифицировали их электроды полиме-

рами на основе продукта АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. АД-9103 представляет собой смесь исходных мономеров 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Подробная методика получения полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) описана ранее [9-10].

Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных растворов красителей с концентрациями от 0.1 до 0.001 мг/мл. Эксперименты проводили в статических условиях при температуре 25°C [11].

Контроль правильности определения концентрации красителей в модельных растворах и безалкогольных напитках осуществляли спектрофотометрически на приборе СФ-56.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В кондитерской промышленности, при производстве напитков, мороженого и т.д. используют различные синтетические красители, в частности: желтый «солнечный закат» E110, красный краситель – азорубин (кармуазин) E122; голубой краситель – «синий патентованный V» E131; тартразин E102 [12].

Апробацию полученных сенсоров проводили на модельных растворах и безалкогольных напитках: нектары апельсиновый «Фруктовый сад», мультифруктовый «Любимый», морс ягодный «Северная ягода». Контроль определения красителей осуществляли на спектрофотометре СФ-26.

Для всех растворов характерны линейные градуировочные графики с коэффициентом детерминации ($R^2 > 0.98$). Метрологические характеристики разработанных сенсоров представлены в таблице 1.

Проверку правильности определения красителей с помощью пьезосенсора выполнили методом «введено – найдено» (Таблица 2). В ходе работы пьезоэлектрическим сенсором на основе ПМО–E131 определено 0.0009 мг/мл красителя E-131 в морсе «Северная ягода». Относительное стандартное отклонение не превышает 9%. В нектарах «Фруктовый сад», «Любимый» не было выявлено красителей рассмотренными методами.

Таблица 1.

Метрологические характеристики определения синтетических красителей модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

Сенсор	Аналит	S, кГц* г/дм ³	Диапазон определяемых концентраций, г/дм ³	C _{min} , г/дм ³	St, %
ПМО–E102	E102	2.2	0.001-0.812	0.001	4.9
ПМО–E110	E110	2.8	0.001-0.110	0.001	6.5
ПМО–E122	E122	1.1	0.001-0.101	0.001	4.4
ПМО–E131	E131	1.3	0.001-0.130	0.001	5.7

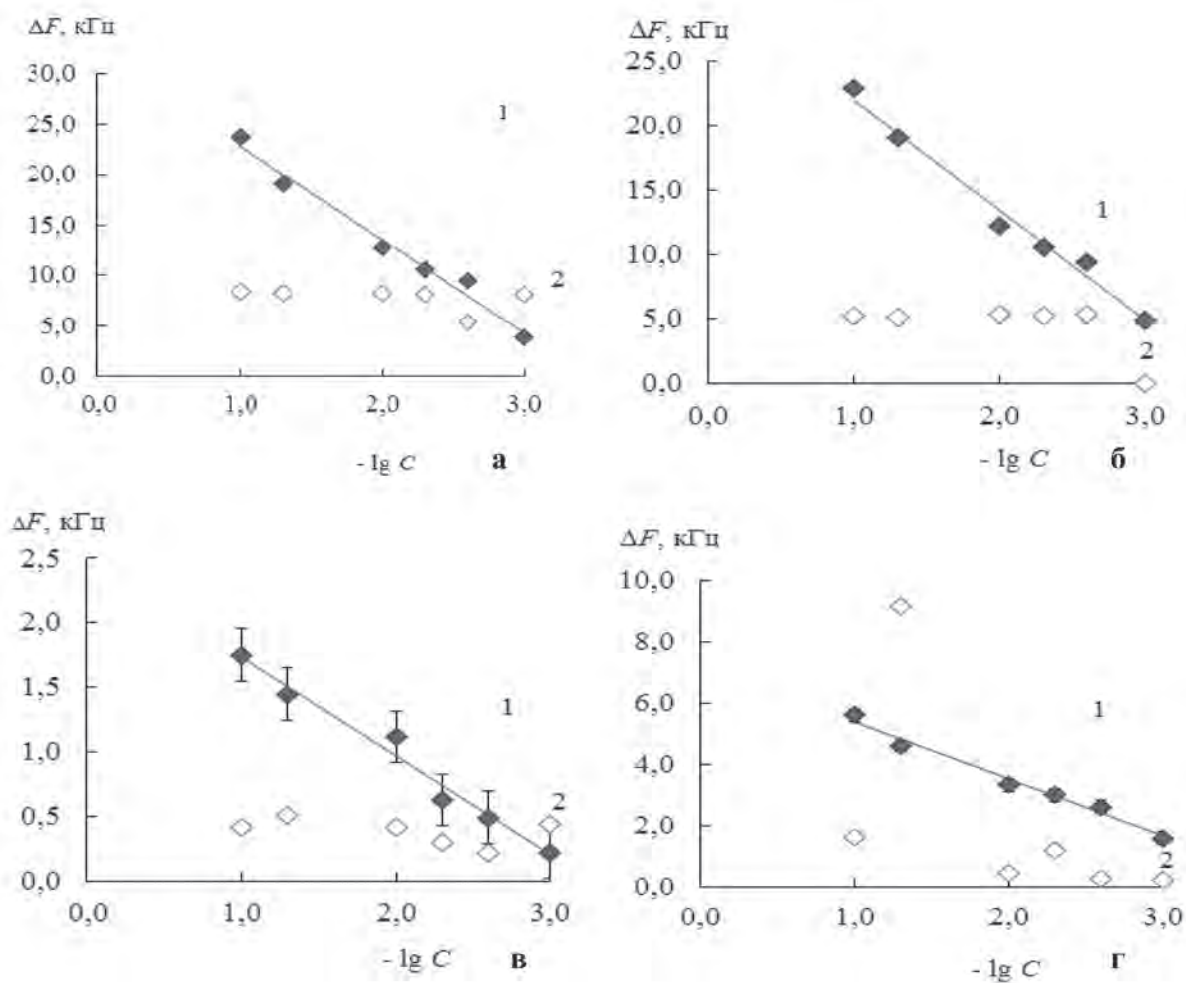


Рис. 2. Зависимости разностной частоты пьезосенсора, модифицированного полимерами с молекулярными отпечатками от концентрации красителя в модельных растворах. Обозначения: а) E102, б) E110, в) E122, г) E131 1 – полимер с молекулярным отпечатком красителя, 2 – полимер сравнения

Таблица 2.

Определение красителей методом «введено-найдено»

Краситель	Введено	Найдено	Sr,%
E102	0.005	0.0048±0.0002	4.2
	0.05	0.041±0.002	4.9
«Фруктовый сад», «Любимый»	—*	—*	—
E110	0.05	0.046±0.003	6.5
	0.1	0.092±0.004	4.3
«Фруктовый сад», «Любимый»	—*	—*	—
E122	0.001	0.0011 ± 0.0001	9.5
	0.10	0.0846 ± 0.0054	4.4
«Фруктовый сад»	—*	—*	—*
E131	0.0025	0.0023±0.0002	8.7
	0.1	0.088±0.005	5.7
Морс «Северная ягода»	0.001*	0.00090±0.00003	3.3

*концентрация установлена спектрофотометрически

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было выявлено, что разработанные пьезоэлектрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками обладают избирательностью по отношению к синтетическим красителям. В морсе «Северная ягода» обнаружен краситель Е131, являющийся запрещенным в странах Евросоюза, США и Австралии, разрешен на территории России для использования в пищевой промышленности.

Работа проведена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаулина Л.П. Контроль качества и безопасности пищевых продуктов и продовольственного сырья : учеб. пособие / Л.П. Шаулина Л.Н. Корсун. — Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. — 111 с.
2. Смирнов Е.В. Пищевые красители. Справочник / Е.В. Смирнов. — СПб.: Изд-во «Профессия», 2009. — 352 с.
3. Позняковский В.М. Пищевые и биологически активные добавки / В.М. Позняковский, А.Н. Австриевских, А.А. Вековцев. — Москва-Кемерово: Издательское объединение «Российские университеты», 2004. — 243 с.
4. Калач А.В. Сенсоры в анализе газов и жидкостей / А.В. Калач, А.Н. Зяблов, В.Ф. Селеменов. — Воронеж: ЛИО, 2011. — 240 с.
5. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры / Б. Эггинс. — М.: Техносфера, 2005. — 336 с.

*Воронежский государственный университет
Кривоносова Д. А., магистрант кафедры аналитической химии
E-mail: krivonosova_dary@mail.ru
Тел.: (952)9576306*

*Разжик О. В., магистрант кафедры аналитической химии
E-mail: olga-razhik@rambler.ru*

*Зяблов А. Н., д.х.н., доцент кафедры аналитической химии
E-mail: alex-n-z@yandex.ru*

Хальзова С. А., аспирант кафедры аналитической химии

6. Каттралл Р.В. Химические сенсоры / Р.В. Каттралл. — М : Научный мир, 2000. — С. 144.

7. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты : патент на полезную модель № 137946 / А.Н. Зяблов, О.В. Дуванова, Л.В. Володина, В.Ф. Селеменов, О.В. Дьяконова; ФГБОУ ВПО ВГУ. — №2013144500/28; заявл. 03.10.2013; опубл.27.02.2014, Бюл. № 6

8. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты : патент на полезную модель № 138636 / А.Н. Зяблов, О.В. Дуванова, Л.В. Володина, В.Ф. Селеменов, О.В. Дьяконова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ВГУ. — №2013144501/28; заявл. 03.10.2013; опубл.20.03.2014, Бюл. № 8

9. Зяблов А.Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров / А.Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2008. — Т. 8, Вып. 1. — С. 172 – 175.

10. Дуванова О.В. Проточно-инжекционное определение валина и олеиновой кислоты пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками / О.В. Дуванова, А.Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2015. — Т. 15, Вып. 4. — С. 558 – 562.

11. Калач А. В. Введение в сенсорный анализ / А.В. Калач, А.Н. Зяблов, В.Ф. Селеменов. — Воронеж : Научн.книга, 2007. — 164 с.

12. Пищевая химия /А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др.; под ред, А.П. Нечаева. — СПб.: ГИОРД, 2001. — 592 с.

*Voronezh State University
Krivonosova D. A., student department of analytical chemistry
E-mail: krivonosova_dary@mail.ru
Ph.: (952)9576306*

*Razhik O. V., student department of analytical chemistry
E-mail: olga-razhik@rambler.ru*

*Zyablov A N, professor Chair of Analytical Chemistry
E-mail: alex-n-z@yandex.ru*

Khalzova S. A., post-graduate student, dept. of analytical chemistry