

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ХАЛЬЗОВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ  
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ  
ПОЛИМЕРАМИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
доцент Зяблов А.Н.

Воронеж – 2017 г.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	8
1.1. Красители: их классификация и области применения.....	8
1.1.1. Синтетические пищевые красители и их влияние на организм человека.....	12
1.1.2. Методы анализа синтетических красителей.....	16
1.2. Химические сенсоры в анализе пищевых продуктов .....	21
1.3. Материалы для повышения селективности сенсоров.....	25
<b>Заключение к главе 1</b> .....	29
<b>Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b> .....	30
2.1. Физико-химические свойства синтетических красителей.....	30
2.2. Безалкогольные напитки: классификация, состав и свойства	37
2.3. Твердофазная экстракция красителей из пищевых продуктов.....	39
2.4. Методы и способы определения синтетических красителей в пищевых продуктах.....	40
2.4.1. Метод спектрофотометрии.....	40
2.4.2. Метод тонкослойной хроматографии.....	40
2.4.3. Способ определения синтетических красителей в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами.....	41
2.5. Методы исследования свойств модификаторов пьезоэлектрических сенсоров.....	46
2.5.1. Метод ИК-спектроскопии.....	46
2.5.2. Метод сканирующей силовой микроскопии.....	51
2.5.3. Сорбция синтетических красителей полимерными материалами.....	51
2.6. Статистическая обработка результатов.....	54

<b>Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ.....</b>	<b>56</b>
3.1. Определение констант протолиза функциональных групп синтетических красителей.....	56
3.2. Твердофазная экстракция синтетических красителей из водных растворов.....	68
3.3. Свойства полиимидов с молекулярными отпечатками красителей и их полимеров сравнения.....	74
3.4. Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками.....	80
<b>Заключение к главе 3.....</b>	<b>91</b>
<b>Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ПМО.....</b>	<b>93</b>
4.1. Определение красителей сенсорами на основе ПМО в модельных растворах.....	93
4.2. Определение синтетических красителей в безалкогольных напитках.....	100
<b>Заключение к главе 4.....</b>	<b>103</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>104</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений.....</b>	<b>106</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>109</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>130</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы.**

В настоящее время известно более 60 синтетических пищевых красителей. Области их применения весьма разнообразны: пищевая, текстильная, фармацевтическая промышленности, медицина, косметология, парфюмерия и др. В России контроль за соблюдением норм содержания синтетических красителей в пищевых продуктах возложен на производителя. Поэтому разработка способов идентификации и определения синтетических красителей в продуктах питания остается одной из актуальных тем, для решения которой, как правило, используют методы ВЭЖХ, ТСХ, спектрофотометрии. Несмотря на это, уделяется повышенное внимание разработке портативных устройств для определения веществ. Одними из перспективных, для этих целей, являются пьезоэлектрические сенсоры, характеризующиеся низким пределом обнаружения, миниатюрностью оборудования, простотой эксплуатации и экономичностью. Селективность этих сенсоров достигается путем модификации поверхности их электродов различными материалами. При этом особый интерес представляют полимеры, в частности полиимиды, получаемые поликонденсацией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. На их основе могут быть получены полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Сенсоры, модифицированные полимерами с молекулярными отпечатками, способны распознавать в многокомпонентном растворе молекулы того вещества, которое использовалось в качестве шаблона при синтезе ПМО.

Для применения пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных ПМО, в пищевой и фармацевтической промышленности необходимо исследовать свойства используемых полимеров и апробировать полученные сенсоры на основе ПМО при определении красителей в жидких средах.

Работа проведена при финансовой поддержке Минобрнауки России по соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г. (уникальный

идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111) и в рамках базовой части государственного задания (Проект № 4.6937.2017/БЧ).

**Цель работы.** Разработка способа селективного определения синтетических красителей в жидких средах пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками.

**Задачи работы:**

1. Установить кислотно-основные характеристики синтетических красителей и выбрать условия для их извлечения из безалкогольных напитков методом твердофазной экстракции.
2. Выбрать условия получения полимеров с молекулярными отпечатками синтетических красителей на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом и изучить сорбционные свойства этих полимеров для использования их в качестве модификаторов электродов пьезоэлектрических сенсоров при определении красителей в жидких средах.
3. Разработать и апробировать способ определения синтетических красителей в безалкогольных напитках пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками.

**Научная новизна.**

1. На основании экспериментально полученных рК функциональных групп красителей установлены условия их твердофазной экстракции из безалкогольных напитков сорбентом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при рН 2 – 4, позволяющие достичь степени извлечения более 92 %.
2. Впервые на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом получены полимеры с молекулярными отпечатками азокрасителей (Е102, Е110, Е122, Е123, Е124); триарилметановых (Е131, Е133, Е142), индигоидного (Е132) и ксантенового (Е127) красителей. Для этих полимеров с молекулярными отпечатками установлена лучшая сорбционная способность к синтетическим красителям, по сравнению с исходным полиимидом. Импринтинг-фактор (IF) для ПМО имеет значение  $IF = 3,5 - 17,0$ .

3. Обосновано использование полимеров с молекулярными отпечатками красителей в качестве селективного покрытия электродов пьезоэлектрических сенсоров. Установлена высокая избирательность полученных сенсоров к синтетическим красителям при определении их в безалкогольных напитках, обусловленная образованием водородных связей между карбокси- и иминогруппами ПМО и функциональными группами темплатов-красителей.

#### **Практическая значимость.**

1. Предложен способ извлечения синтетических красителей из безалкогольных напитков на сорбенте оксиде алюминия при pH 2 – 4, что позволяет расширить возможности твердофазной экстракции пигментов из пищевых матриц.
2. Разработан способ определения синтетических красителей (E102, E110, E122, E123, E124, E127, E131, E132, E133) пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками в жидких средах. Предел обнаружения для E102 составляет  $7 \cdot 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>, для E110 –  $9 \cdot 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>, для E122 –  $2,2 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>, для E123 –  $1,4 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, для E124 –  $2,2 \cdot 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>, для E127 –  $1 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, для E131 –  $4 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>, для E132 –  $1,3 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, для E133 –  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Способ пробоподготовки безалкогольных напитков для определения синтетических красителей, учитывающий влияние их кислотно-основных свойств на эффективность твердофазного экстрагирования.
2. Результаты оценки способности полимеров с молекулярными отпечатками на основе полиимида распознавать синтетические красители среди структурно сходных соединений при их использовании в качестве модификаторов пьезоэлектрических сенсоров.
3. Способ селективного определения синтетических красителей в модельных растворах и безалкогольных напитках пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками.

**Апробация работы.**

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и симпозиумах: II, III Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2013; 2017); II Съезде аналитиков России (Москва, 2013); V, VI Международных научно-методических конференциях «Фармобразование» (Воронеж, 2013; 2016); XIV, XV Международных конференциях «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ)» (Воронеж, 2014; 2017); Всероссийской конференции с международным участием «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015); Всероссийских молодежных конференциях «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2015); IV, V Всероссийских симпозиумах «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2015; 2016, 2017); II Всероссийской конференции «Аналитическая спектроскопия» (Краснодар, 2015); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015); X Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016).

**Личный вклад автора** заключался в постановке и выполнении экспериментальных работ, теоретическом обосновании и обобщении результатов эксперимента, написании статей, подготовке докладов и выступлениях на конференциях.

**Публикации.** По результатам диссертации опубликована 21 работа, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 15 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов, списка литературы из 203 источников и приложения. Работа изложена на 157 страницах, включает 32 таблицы, 66 рисунков.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Красители: их классификация и области применения

Пищевые красители – натуральные, синтетические (органические) и неорганические красящие вещества и их смеси [1].

Натуральные (природные) красители – это красящие вещества, полученные из растительных и животных источников физическими способами. Некоторые красители после химической модификации приобретают новые технологические и потребительские свойства [2].

К натуральным пищевым красителям относят:

- смеси красящих и сопутствующих веществ, полученные экстракцией из пищевых продуктов или растительного и животного сырья;
- карамельный колер, получаемый термической карамелизацией углеводов или применением химических реагентов;
- медные комплексы хлорофилла и хлорофиллина [2].

Натуральные пищевые красители получают из растительного сырья (цветы, листья, корнеплоды, ягоды) и отходов производства на винодельческих и консервных заводах. Количество красителей в растительном сырье составляет от доли до нескольких процентов. Натуральные красители, вследствие химического происхождения, чаще всего относятся к каротиноидам и флавоноидам (антоцианы, флавоны, флавонолы). Так, например, красную окраску плодам помидоров и шиповника придает ликопин. Природный желтый краситель куркумин (E100) принадлежит к группе халконовых и оксикетоновых красителей. Краситель (E101) представлен в виде натриевой соли рибофлавин-5-фосфорной кислоты, рибофлавиновые красители относятся к группе B<sub>2</sub> витаминов в форме рибофлавина. Цвет красной свекле придает беталаиновый краситель бетанин (E162). Красный краситель кармин (E120) относится к группе хинонов, который получают из насекомых кошенили [3].



Синтетические пищевые красители – сложные органические красящие вещества, полученные химическим путем. В отличие от натуральных, биологически инертны, не содержат вкусовых веществ и витаминов. По сравнению с натуральными синтетические красители дают яркие, насыщенные цвета, обладают технологическими преимуществами, так как менее чувствительны к условиям хранения и технологической переработке [4].

Неорганические пищевые красители получают из минерального сырья природного или химического происхождения. К ним относятся некоторые мелкодисперсные металлы и оксиды (гидроксиды) металлов, аморфный углерод (E152, E153), углекислый кальций, а также синий пигмент ультрамарин [3, 4].

Во второй половине XIX века красители стали широко применяться в различных отраслях промышленности [5]. При Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (Food and Agriculture Organization, FAO) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) был создан Объединенный комитет экспертов по пищевым добавкам и контаминатам (ФАО-ВОЗ) (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)), а в Европе - Научный комитет по продуктам питания Евросоюза (SCF) для разработки единых критериев оценки безопасности пищевых добавок. Данные организации устанавливают дозировку той или иной добавки, дают рекомендации по разрешению или запрещению их применения [4, 6].

В соответствии с международной цифровой системой кодификации пищевых добавок (International Numbering System, INS), включенной в кодекс ФАО-ВОЗ для пищевых продуктов, всем пищевым добавкам присвоен цифровой номер с литерой «Е» [7].

В настоящее время известно более 60 наименований синтетических пищевых красителей [4]. В большинстве стран имеются собственные списки пищевых красителей, разрешенных к использованию в продуктах питания. В Российской Федерации красители делятся на четыре вида:

- Разрешенные пищевые красители;
- Запрещенные пищевые красители: цитрусовый красный (E121), красный амарант (E123), красный 2G (E128);
- Неразрешенные пищевые красители, которые не тестировались или не имеют авторитетных результатов тестирования, например, эритрозин (E127), коричневый FK (E154), алюминий (E173), рубиновый литол ВК (E180);
- Разрешенные для использования на территории Российской Федерации, но запрещенные в Европейском союзе, например, зелёный S (E142), тартразин (E102) [8].

В связи с получением новых научных данных о свойствах и внедрении новых препаратов список разрешенных добавок для производства пищевых продуктов периодически пересматривается и обновляется [9 – 11]. В настоящее время в России перечень разрешенных пищевых красителей намного меньше, чем в Евросоюзе и в США.

Области применения красителей весьма разнообразны. Так, в пищевой промышленности их используют для придания определенной окраски пищевым продуктам [12], что позволяет:

- создать широкий ассортимент пищевых продуктов, отличающихся по цвету (леденцовая карамель, мармелад, безалкогольные и слабоалкогольные напитки, желе, мороженое, йогурты, жевательная резинка и др.);
- восстановить изменившуюся окраску продукта при технологическом процессе или хранении;
- усилить интенсивность естественной окраски продукта;
- поддерживать постоянными характеристики цвета пищевой продукции вне зависимости от ежегодных колебаний качества исходного сельскохозяйственного сырья [4, 13 – 15].

Области применения некоторых красителей представлены в таблице 1.1.

**Таблица 1.1.** Применение основных синтетических красителей [4, 6, 15]

Наименование, код	Применение	Дозировка, г/кг
Тартразин, E102	Безалкогольные и алкогольные напитки, варенье, желе, мороженое, приправы, кондитерские изделия, бытовая химия, краситель для шерсти и шелка. В странах ЕС, США разрешен в лекарственных препаратах.	0,05 – 0,5
Желтый «солнечный закат», E110	Безалкогольные напитки, мороженое, окрашивание лосося и креветок, краситель для шерсти и шелка. В странах ЕС, США разрешен в лекарственных и косметических средствах.	0,005 – 0,05
Азорубин, E122	Безалкогольные напитки, мороженое, кондитерские изделия, фруктовые консервы, краситель для шерсти. В странах ЕС, РФ, США разрешен в лекарственных и косметических средствах.	0,05 – 0,5
Амарант, E123	Безалкогольные напитки, мороженое, кондитерские изделия, фруктовые консервы. В РФ и США запрещен.	0,05 – 0,5
Понсо 4R, E124	Безалкогольные напитки, мороженое, кондитерские изделия, фруктовые консервы, рыбные продукты, драже, краситель для шерсти и шелка. В странах ЕС, США разрешен в лекарственных и косметических средствах.	0,05 – 0,5
Эритрозин, E127	Окрашивание продуктов переработки вишни, краситель для шерсти и шелка. В странах ЕС, США разрешен в лекарственных и косметических средствах.	0,015 – 0,3
Синий патентованный V, E131	Безалкогольные напитки, кондитерские изделия, десерты, бытовая химия, краситель для шерсти. В странах ЕС разрешен в фармацевтических и косметических средствах.	0,05 – 0,5
Индигокармин, E132	Кондитерские изделия, ликеры, мороженое, десерты, драже, краситель для шерсти, шелка, хлопка. В странах ЕС и РФ разрешен в фармацевтических и косметических средствах.	0,01 – 0,5
Синий блестящий FCF, E133	Кондитерские изделия, мороженое, напитки, бытовая химия. В странах ЕС, США разрешен в лекарственных и косметических средствах.	0,001 – 0,1
Зеленый S, E142	Кондитерские изделия, краситель для шерсти и шелка. В странах ЕС разрешен в фармацевтических и косметических средствах.	0,01 – 0,05

Кроме того, используют смеси красителей для создания необходимого цвета. Это находит все большее применение в производстве ликеро-наливочных и безалкогольных напитков [13].

Также красители применяют в фармации для придания необходимого оттенка лекарственным препаратам, в медицине при проведении гистологических исследований [14], в косметологии, парфюмерии и других областях [14, 15].

### **1.1.1. Синтетические пищевые красители и их влияние на организм человека**

Органические синтетические пищевые красители по химическому происхождению можно разделить на следующие классы:

- триарилметановые (синий патентованный V E131, синий блестящий FCF E133, зеленый S E142);
- хинолиновые (хинолиновый желтый E104);
- индигоидные красители (индигокармин E132);
- азокрасители (тартразин E102, желтый «солнечный закат» E110, кармуазин E122, пунцовый 4R E124, очаровательный красный AC E129, черный блестящий BN E151, коричневый HT E155);
- ксантеновые (эритрозин E127).

Содержание основного компонента в препаратах синтетических пищевых красителей составляет 85 – 95 %, содержание побочных красителей менее 1 %, исходных продуктов синтеза 5 – 15 % (Табл.1.2.). В пищевой промышленности используют 1% водные растворы пищевых красителей. Порошкообразные красители используют в сухих полуфабрикатах (сухих смесях для кексов, концентратах напитков, желе и т. д.). Смеси красителей позволяют получить разнообразные цвета и оттенки, которые не удается

создать с помощью индивидуальных красителей. Следует отметить, что некоторые синтетические красители теряют часть окраски при окрашивании и в процессе хранения пищевых продуктов. Так, азокрасители обесцвечиваются на 7 – 15 %, при этом наиболее стабильны из них E102 и E129, наименее – E110. Красители трифенилметанового ряда в процессе окрашивания теряют до 10% окраски, а при хранении – до 18 % [15].

**Таблица 1.2.** Характеристика основных синтетических красителей [4]

Код	Наименование	Содержание красителя, %, не менее	Цвет водного раствора красителя	ДСД*, мг/кг веса тела (JECFA)
E102	Тартразин	85	Желтый	7,5
E104	Желтый хинолиновый	70	Лимонно-желтый	10,0
E110	Желтый «солнечный закат» FCF	85	Оранжевый	2,5
E121	Цитрусовый красный		Красный	Не установлено
E122	Кармуазин (Азорубин)	85	Малиновый	4,0
E123	Амарант	85	Красный	0,5
E124	Понсо 4R (Пунцовый 4R)	80	Красный	4,0
E127	Эритрозин	87	Красный	0,6
E128	Красный 2G	80	Красный	0,1
E129	Очаровательный красный AC	85	Красный	7,0
E131	Синий патентованный V	85	Голубой	Не установлено
E132	Индигокармин	85	Синий	5,0
E133	Синий блестящий FCF	85	Голубой	12,5
E142	Зеленый S	80	Сине-зеленый	Не установлено

\* ДСД – допустимое суточное потребление данного красителя

По результатам токсикологических исследований, полученных за последнее время, оценивают опасность красителей для человека. По

параметрам острой пероральной токсичности синтетические пищевые красители относят к 3-му и 4-му классам опасности. Результаты исследования токсичности синтетических красителей свидетельствуют о том, что в зависимости от дозы они могут вызвать нежелательные эффекты [9].

Расчет максимально допустимых уровней (МДУ) красителей проводят, исходя из возможности одновременного поступления в организм человека нескольких пищевых продуктов, содержащих регламентированный краситель, суточного рациона, а также величин ДСД:

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

где ДСП – допустимое суточное потребление данного красителя, мг (для взрослого человека ДСП = 60 ДСД); П – поступление красителя с одним видом продукта, в процентах от ДСП (в каждом случае определяется индивидуально); М – масса (в кг) данного вида продукта в суточном рационе [15].

Токсикологические исследования показали, что синтетические красители снижают уровень нейромедиатора допамина в мозге, что вызывает гиперактивность детей и негативно сказывается на познавательных способностях. На основе результатов подобных исследований лишь некоторые страны ввели запрет на использование синтетических красителей в продуктах, предназначенных для детей [9].

Дефицит натуральных красителей, дороговизна их производства привело к тому, что в широких масштабах при производстве пищевых продуктов используются синтетические красители. Синтетические красители являются типовыми представителями ксенобиотиков в продуктах питания, а токсикологические исследования свидетельствуют о том, что среди них много вредных или небезопасных для здоровья, в связи с чем регламентируется их максимальный уровень в пищевой продукции [9].

Выбор и дозировка синтетических красителей для производства пищевого продукта зависит от желаемого цвета и требуемой интенсивности окраски, а еще от физико-химических свойств продукта [11]. В таблице 1.3. представлены рекомендуемые дозировки синтетических красителей.

**Таблица 1.3.** Рекомендуемые дозировки синтетических красителей [4]

Область использования	Рекомендуемая доза красителя, г/т готовой продукции	
	Желтые и оранжевые	Синие и красные
Безалкогольные и алкогольные напитки	15...30	10...15
Кондитерские изделия	20...50	15...25
Мороженое	15...50	5...15
Молочные изделия	20...40	10...25
Колбасные изделия	–	5...20
Сыры	5...20	–
Пюре, джемы и т. п.	30...50	10...30

Сами по себе синтетические красители физиологически инертны, но могут содержать вредные побочные продукты синтеза, так как основное красящее соединение составляет чаще всего только 80% [2, 4, 15]. Недостаточно изучены превращения этих красителей в окрашенных ими продуктах и в организме человека.

Степень опасности синтетических красителей зависит от различных факторов и в первую очередь от концентрации [10]. Продукты распада красителей способны накапливаться в организме до опасного предела. Поэтому применение их в детском питании представляет особую опасность. Среди последствий употребления пищевых красителей можно выделить: развитие синдрома дефицита внимания и гиперактивности у детей; аллергии и приступы астмы; развитие онкологических заболеваний; врожденные дефекты [15]. Проводимые во многих странах мира медико-биологические исследования показывают связь роста различных заболеваний с применением пищевых добавок. В странах Евросоюза и США стали постепенно отказываться от наиболее опасных красителей, приносящих вред здоровью

(Табл.1.4.). Следует отметить, что о степени опасности синтетических красителей нет единого мнения.

**Таблица 1.4.** Вредные пищевые красители [10]

Степень опасности	Код красителя
Очень опасные	E123
Опасные	E102, E103, E105, E110, E111, E120, E121, E124, E125, E126, E127, E129, E130, E154, E155, E180
Канцерогенные	E131, E142, E153

В России контроль за соблюдением норм содержания синтетических красителей в пищевых продуктах возложен на производителя. Состав красителей разных производителей может сильно отличаться по степени опасности из-за наличия примесей. Государственные нормативы на содержание примесей в пищевых добавках могут пересматриваться со временем, по мере развития аналитических методов и появления новых токсикологических данных.

В связи с этим контроль над содержанием синтетических красителей в продуктах питания особенно важен, а разработка способов анализа в последние годы является одной из актуальных тем.

### **1.1.2. Методы анализа синтетических красителей**

В настоящее время для определения пищевых синтетических красителей в продуктах питания применяются: спектрофотометрия, хроматография (газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) [16, 17], высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), тонкослойная хроматография (ТСХ)), электрохимические и другие методы анализа. Все эти методы не являются универсальными для всего спектра пищевых синтетических красителей, так как различают от 4 до 10 красителей.

Наиболее широко применяются ВЭЖХ и ТСХ. Так авторами [18] в обращенно-фазовой и ион-парной ВЭЖХ при использовании органического



растворителя (ацетонитрила) и ион-парного реагента (дигидрофосфата тетрабутиламмония) разделены 10 красителей в изократическом режиме элюирования, предел обнаружения составил 10 – 30 мкг/л.

Сочетание ВЭЖХ с масс-спектроскопией позволило определить восемь сульфированных азокрасителей с существенным различием в структуре, содержащих различные ион-парные реагенты в водно-метанольных подвижных фазах [19, 20].

В работе [21] предложен способ определения тартразина (E102), амаранта (E123), эритрозина (E127) и индигокармина (E132) в напитках обращенно-фазовой ВЭЖХ с спектрофотометрическим детектором на основе диодной матрицы. Как было показано авторами [22], при использовании УФ-детектора с диодной матрицей и масс-детектора снижается трудоемкость идентификации анализируемых веществ и определения их количественного содержания.

Авторы [23] показали, что ТСХ по разрешающей способности уступает ВЭЖХ, однако существенными недостатками ВЭЖХ являются сложное и дорогое оборудование и повышенные требования к степени очистки растворителей. Основной трудностью является сложная пробоподготовка: необходимость экстрагирования из пищевой матрицы. Кроме того, необходимо проводить экстракцию красителей в неизменном виде (т.е. без изменения структуры из-за влияния pH или реактивов). Этот метод не применим для красных пищевых красителей, так как красители выходят одним пиком из-за слишком высокой элюирующей способности подвижной фазы.

Тонкослойная хроматография находит широкое применение в анализе красителей. Разработанные в последнее время новые сорбенты, устройства для нанесения проб, новые подвижные фазы и методы элюирования, а также использование для количественного определения сканирующих денситометров позволяют получить более высокое разрешение, хорошую воспроизводимость результатов качественного и количественного ТСХ-анализа и лучшее детектирование пищевых синтетических красителей [24 – 26].

Синтетические красители образуют на хроматографической пластине хорошо различимые невооруженным глазом цветные пятна, что позволяет проводить экспресс-визуальную оценку результатов анализа. Так методом двумерной тонкослойной хроматографии на пластинах «Сорбфил» с использованием подвижной фазы (1:1:2:2) метанол-пропанол-2-этилацетат-вода оптимизированы условия разделения синтетических пищевых красителей E102, E110, E122, E124, E128, E129, E133 [27], а применение УФ- и ИК-спектроскопии в ТСХ позволило идентифицировать синтетические красители в многокомпонентной смеси [28].

Для определения красителей в лимонадах и соках предложен новый вариант тонкослойной хроматографии – микроколоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии, который отличается более высокой экспрессностью из-за меньшей длины разделяющего слоя сорбента [29].

В настоящее время для большинства пищевых синтетических красителей невозможно подобрать универсальные условия разделения (система растворителей – сорбент). Это связано с тем, что пищевые синтетические красители обладают близкими значениями  $R_f$ , плотно заполняющими почти весь возможный интервал  $R_f$  (0,10 – 0,95), что является сильным препятствием для проведения ТСХ с хорошей разрешающей способностью [30].

Для улучшения разрешения при разделении синтетических пищевых красителей авторами [31] был предложен метод двумерной электроосмотической тонкослойной хроматографии. Разделение красителей E102, E110, E122, E124, E128, E129, E132, E133 проводилось в горизонтальной камере с закрытым сорбционным слоем при использовании подвижной фазы, содержащей 20 мМ додецилсульфата натрия в диметилсульфоксиде при напряжении 0,5 кВт и токе 1000 мкА.

Сочетание ТСХ и денситометрии с компьютерной обработкой данных с методами твердофазной экстракции позволило определить индивидуальные и смесевые красители с погрешностью не более 10% [27].

Спектральные методы также широко используют для анализа красителей. В частности, красители определяют методами абсорбционной спектроскопии диффузного отражения и люминесценции [32], когда требуется обнаружение только одного специфического вещества, поскольку спектры поглощения красителей накладываются. В случае анализа смеси красителей необходимо, наряду с предварительным разделением, использовать математическую обработку спектров [33, 34]. Для расширения возможности спектральных методов анализа красителей используют хемометрические приемы обработки результатов [35 – 38]. Тем не менее, спектрофотометрические методы в основном применяют для определения моноазокрасителей [39 – 41].

Авторами [42] использован метод производной спектрофотометрии при нулевом пересечении для количественного определения синтетических пищевых красителей тартразина (E102) и желтого «солнечный закат» (E110) при совместном присутствии в газированных безалкогольных напитках. Погрешность метода не превышает 7%.

В работах [43, 44] предложен способ определения красителя E110, основанный на его предварительном сорбционном извлечении из напитка «Оранж» и дальнейшем определении методом спектроскопии диффузного отражения непосредственно в фазе сорбента оксида алюминия.

Для измерения фрагментного состава красителей, определения химического строения, характера его изменений в различных процессах, а также предсказания некоторых практически важных свойств наиболее приемлема ЯМР-спектроскопия [45, 46]. Однако, этот метод не подходит для количественного определения красителей, так как образуется очень много метаболитов.

Также для анализа красителей используют капиллярный электрофорез, в частности, сочетание капиллярного электрофореза с сверхчувствительными лазер-индуцированными флуоресцентными детекторами позволяет использовать этот метод для анализа предельно малых количеств вещества [47 – 49].

Авторы [49] определяли флуориметрически красные красители в пищевых продуктах после электрофоретического разделения. Показано превосходство капиллярного электрофореза перед ВЭЖХ (высокая разрешающая способность и экспрессность анализа), однако, невозможно определять вещества нерастворимые в воде и водно-органических смесях [50].

Электрохимические методы, к сожалению, не находят широкого применения для определения красителей [51]. Тем не менее, в ряде работ используют методы адсорбционной вольтамперометрии, дифференциально-импульсной полярографии и потенциометрии для определения синтетических красителей.

Так, вольтамперометрически были определены азокрасители в безалкогольных напитках и конфетах [52 – 54]. Пределы обнаружения красителей составили 1,4 – 3,5 мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Кроме того, для анализа пищевых красителей успешно используют иммуноферментный метод на основе антител IgE, IgG, IgA к красителям E102, E110, E122, E124, E132 [55]. А также тест-системы СТАЙЛАБ для количественного и качественного определения тартразина в пищевых продуктах, напитках, лекарственных средствах, косметике и остаточного содержания трифенилметановых красителей в рыбных продуктах. Длительность анализа около 2 часов. Недостатком метода является сложная пробоподготовка [56].

Применение классических методов анализа синтетических красителей имеет ряд существенных недостатков: достаточно сложная пробоподготовка, дорогостоящее и громоздкое оборудование, длительность проведения анализа. В настоящее время одной из тенденций развития аналитической химии является разработка экспресс-методов анализа, характеризующихся высокой доступностью, и, вместе с тем, обладающих достаточными уровнями чувствительности и избирательности [57]. Главным достоинством этих методов является простота, доступность, оперативность, а портативность используемой аппаратуры позволяет применять их в полевых условиях, то есть непосредственно на месте событий. Наиболее

перспективны экспресс-методы анализа, выполняемые автоматически. Представителями аналитических систем, сочетающих в себе перечисленные качества, являются химические сенсоры [58], которые существенно дополняют стандартные аналитические методы анализа.

## **1.2. Химические сенсоры в анализе пищевых продуктов**

Развитие сенсорных технологий стало возможным в результате создания новых полимерных материалов, достижений микроэлектроники и нанотехнологий, широкого применения микропроцессоров и ЭВМ [59]. В настоящее время огромное количество экспериментального материала посвящено созданию химических сенсоров для определения неорганических и органических легколетучих веществ [60].

Химический сенсор – это портативное устройство, реагирующее с определенной селективностью на конкретные свойства химических веществ (аналитов) и позволяющее регистрировать этот отклик в виде соответствующего сигнала, который коррелируется с концентрацией аналита [60, 61]. Химический сенсор состоит из следующих частей: сенсорного материала, преобразователя отклика (транзьюсера) и системы обработки электрического сигнала. В сенсорах существуют два типа преобразователей – химический и физический, находящихся в тесном контакте между собой. Химический преобразователь состоит из слоя чувствительного материала, который селективно реагирует на определяемый компонент: он способен отражать присутствие определяемого компонента и изменение его содержания [62]. В околосенсорном пространстве или на его поверхности в результате химической или биохимической реакции аналита с реагентами происходит превращении аналитического сигнала в физический сигнал в масштабе реального времени [63].

Химические сенсоры подразделяются на: электрохимические, оптические (оптико-волоконные), акустико-волновые и др. [61, 63 – 65].

Электрохимические сенсоры позволяют проводить анализ газообразных и жидких сред, суспензий. С помощью электрохимических сенсоров можно определять в напитках содержание  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ , оксидов N, C, S, pH растворов, причем без предварительной пробоподготовки. Среди электрохимических сенсоров наиболее широко распространены потенциометрические, в которых используют ионоселективные электроды для определения  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  в овощах, мясных и молочных изделиях, продуктах детского питания [66].

В последнее время в аналитической практике интенсивно ведутся работы по созданию сенсорных устройств для распознавания запахов при анализе пищевых продуктов. Так, в работах [67, 68] предложено использовать газочувствительные сенсоры по отношению к триметиламину для количественного определения состава летучих компонентов белковой и липидной природы в продуктах тепловой переработки рыбы в диапазоне концентраций триметиламина от 0,81 до 52,0 ppm.

Также, для распознавания газообразных веществ, применяются мультисенсорные системы «электронный нос» в контроле качества пищевых продуктов [69 – 72]. Перспективность применения систем «электронный нос» связана с минимизацией количества датчиков в сенсорной системе, повышением порога чувствительности, снижением стоимости [69].

В настоящее время пьезосенсоры являются одним из перспективных направлений в разработке химических сенсоров. Принцип работы основан на изменении частоты колебаний пьезокристалла кварца в результате селективной сорбции определяемого вещества на полимерной пленке, нанесенной на поверхность электрода сенсора [62, 73]. К преимуществам пьезоэлектрических сенсоров можно отнести способность работать в режиме on line, возможность автоматизации измерений и интерпретации сигнала, их универсальность и компактность. Пьезосенсоры устойчивы к изменению окружающей среды и способны работать в широком интервале температур.

Зависимость частоты резонанса кристалла кварца АТ-среза (угол среза  $34.35^\circ 30'$ ) от массы покрытия, сорбирующего анализируемое вещество из газовой фазы описывает уравнение Sauerbrey [74]:

$$\Delta F = -2.3 \cdot 10^6 \cdot F^2 \cdot \frac{\Delta m}{A}, \quad 1.1.$$

где  $\Delta F$  – сдвиг частоты (Гц),  $F$  – резонансная частота пьезокристалла (МГц),  $\Delta m$  – прирост массы кристалла (г) за счет адсорбции вещества и  $A$  – площадь активной зоны кристалла ( $\text{см}^2$ ) [75].

При создании сенсорных устройств, предназначенных для анализа пищевых продуктов, используется принцип обнаружения ароматобразующих веществ в газовой фазе. Количество этих веществ, определяемых в пищевых продуктах, значительно увеличилось в последнее время. К ним относятся спирты  $C_2 - C_6$ , ацетальдегид, гексаналь, ацетон, этилацетат, уксусная кислота, насыщенные жирные кислоты  $C_2 - C_{18}$ . Так, для разработки сенсорного прибора, применяемого для контроля качества кофе и коньяка, авторами [76] был предложен метод пьезокварцевого микровзвешивания с пленочным покрытием на электродах с разной полярностью.

Кроме того, с помощью модифицированных пьезосенсоров можно определять изменение аромата при введении искусственных ароматизаторов и других добавок в продукты питания [77], при фальсификации напитков и соков [78, 79], молочных продуктах [80] и кондитерских изделиях [81].

При работе в жидкости наблюдаются отклонения от линейной зависимости изменения резонансной частоты пьезокварца от приложенной массы, применяемой для газовой фазы, из-за влияния свойств растворов (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность) [82 – 85]. В связи с этим долгое время применение пьезосенсоров в анализе жидких сред было ограничено [86]. Позднее были предложены устройства, контактирующие с жидкостью с одной стороны [87]. В настоящий момент определение веществ в жидкостях пьезосенсорами проводят следующими способами: погружением сенсора в анализируемый раствор и нанесением аликвоты на поверхность сенсора, закрепленного горизонтально [88].

Так, в работах [89 – 93] было проведено определение аминокислот в модельных растворах немодифицированным пьезоэлектрическим сенсором методом погружения и нанесения аналита на поверхность электрода сенсора. Показано, что для работы в «полевых» условиях подходит первый способ, а второй предпочтителен для лабораторий. Так как пьезокварцевый сенсор с немодифицированной поверхностью недостаточно селективен, то предварительно необходимо проводить разделение смеси аминокислот.

Несмотря на то, что немодифицированные пьезоэлектрические сенсоры могут быть использованы при определении веществ в жидкостях [91, 93], селективные сенсоры имеют наибольшее практическое значение. С помощью модифицированных пьезосенсоров можно определять аминокислоты [94] и жирные кислоты [95] в пищевых продуктах.

В качестве детекторов в проточно-инжекционном анализе при определении жирных кислот в растительном масле использовали пьезосенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот [96].

Для селективного покрытия пьезоэлектрических сенсоров могут быть использованы не только полимерные системы, но и материалы биологической природы. В работе [97] показана принципиальная возможность применения иммуносенсоров в анализе пищевых продуктов. После модифицирования поверхности пьезокристалла биохимическими реагентами – антителами или антигенами, иммуносенсоры использовали для определения пестицидов, антибиотиков, аминокислот в продуктах питания [97].

Создание селективных сенсоров, реагирующих на присутствие определяемого компонента, является актуальной задачей. Для решения которой, наиболее подходят полимерные материалы, поскольку в настоящее время имеется обширный объем как теоретических, так и практических исследований свойств этих материалов, что позволяет получать их с заранее заданными характеристиками [98 – 101].



### 1.3. Материалы для повышения селективности сенсора

Поверхность электрода пьезоэлектрических сенсоров модифицируют различными материалами: неорганическими соединениями (оксидом алюминия, олова, кремния), неорганическими и органическими полимерами, полимерами с молекулярными отпечатками, биологическими компонентами (антитела, ферменты) [98, 102]. Модификация поверхности пьезоэлектрических сенсоров позволяет добиться более высокой чувствительности определения, снизить продолжительность анализа, увеличить наибольшую интенсивность аналитического сигнала [103].

Для модифицирования поверхности электродов пьезокварцевых сенсоров применяют универсальные неподвижные газохроматографические фазы с разной полярностью, а также специфические сорбенты [104]. Модифицирование пьезосенсора оксидом цинка (ZnO), нитридом алюминия (AlN) и PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) используют для определения газов [105]. Авторами работы [106] для определения анилина, толуола и фенола в воздухе предложены органические фосфин-, аминоксиды. Оксидные пленки формируют напылением, ионным осаждением и применением золь-гель технологии.

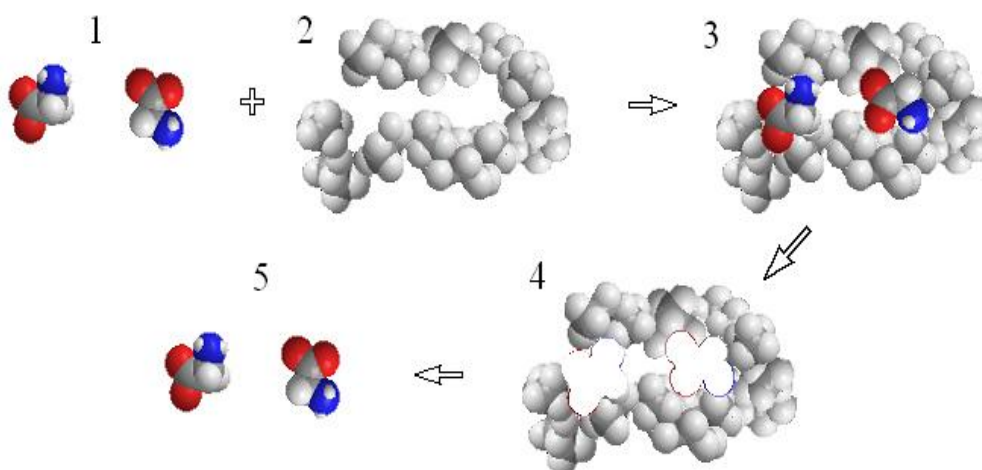
Модифицирование поверхности сенсоров можно провести, используя ультратонкие пленки Ленгмюра-Блоджетт. Пленки изготавливают из дифильных производных циклоалкенов [107], углеродных нанотрубок [108, 109], модифицированных полимеров [110].

В работах [111 – 115] предложено модифицировать пьезокварцевые сенсоры природными и синтетическими сорбентами (пчелиный воск, прополис, полистирол, сквалан, апиэзон-N), что позволило определять летучие вещества.

Одними из перспективных направлений для модификации поверхности пьезосенсоров являются полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) или молекулярно-импринтированные полимеры (МИПы) – это новый класс соединений, обладающих крайне высокой стабильностью и селективностью.

Они способны распознавать в многокомпонентном растворе молекулы тех веществ, которые использовались при их синтезе в качестве молекулы шаблона [116 – 119]. Синтез сорбентов на основе полимеров с молекулярными отпечатками дает практически неограниченную возможность получения различных ПМО, селективных к органическим соединениям разных классов.

Полимеры с молекулярными отпечатками можно получить в результате молекулярного импринтинга (imprint – отпечаток, оттиск) за счет нековалентных связей между мономером и молекулярным шаблоном (нековалентный импринтинг) или в результате ковалентных взаимодействий (ковалентный импринтинг) между матрицей полимера и молекулой шаблона [120, 121]. При синтезе ПМО образующиеся комплексы мономеров с молекулами шаблонов закрепляются в определенных местах жесткой полимерной решетки. Удаление шаблона из матрицы приводит к появлению в полимере полостей (молекулярных отпечатков), подходящих шаблону по форме, размеру и расположению функциональных групп. Эти полости способны к комплементарному взаимодействию с шаблоном или структурно-похожим веществом, благодаря «молекулярной памяти», заложенной в полимерной решетке [122 – 124]. Синтез ПМО представлен на рисунке 1.1.



**Рис.1.1.** Схема синтеза полимера с молекулярным отпечатком [88, 121]

1 – молекулы-шаблоны; 2 – мономер; 3 – полимер, содержащий молекулы-шаблоны; 4 – полимер, содержащий молекулярный отпечаток; 5 – молекулы-шаблоны, экстрагированные из полимера

Хорошие результаты по созданию ПМО получены на органических полимерах, так как легко можно варьировать мономеры, сшивающие агенты, а также управлять структурой полимера. При использовании минеральных матриц получают отпечатки, которые, зачастую, соответствуют темплату только по форме [125, 126].

Модифицирование электродов пьезосенсора полимерными пленками можно провести несколькими способами:

- блочная полимеризация (радикальная, ионная, конденсационная) с последующим нанесением полимера на электрод [127];
- формирование селективного слоя непосредственно на поверхности электрода [128]; для этого используют фотополимеризацию, покрытие при вращении (spin-coating), сэндвич-метод (sandwich-casting), термоиндуцированное разделение фаз, послойное депонирование (layer-de-layer deposition), электрополимеризацию; смешанные подходы, основанные на нанотехнологиях [112, 128];
- формирование распознающих слоев сенсора методом поверхностного импринтинга, в результате которого поверхность полимера геометрически и химически подгоняется под структуру аналита (объемных биомолекул); этот способ осуществляют с помощью золь-гель технологий или методом софт литографии [128].

Для модификации электродов пьезосенсоров наибольшее практическое применение получили ароматические полиамиды (ПА), полиимиды (ПИ), а также полимеры на основе полиамидокислоты, применяемые в качестве чувствительного слоя для определения физиологически активных веществ [129]. Полиимиды имеют малый удельный вес, хорошо поддаются микрообработке, химически инертны, имеют высокие электроизоляционные характеристики и выдерживают температуру до 573 К [130].

Применение полиимидов началось с 70-х годов при создании микроэлектронной аппаратуры третьего и четвертого поколений. С тех пор количество научных публикаций, касающихся синтеза полиимидов и изучению их свойств неуклонно растет [118, 120, 127, 131].

Полимерные материалы на основе полиимидов нашли применение во многих областях промышленности. В частности, в процессах разделения веществ используют полиамидные мембраны. Они обладают хорошими разделительными свойствами для водно-органических смесей и характеризуются высокой трансляционной подвижностью молекул воды [132]. Для полиимидных мембран характерен оптимальный гидрофобно-гидрофильный баланс, высокая термическая устойчивость и селективность к однозарядным катионам. Наличие в макромолекулах полиамидокислот реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминогрупп дает возможность синтеза полимеров, селективных ко многим классам веществ, что расширяет области их использования [133].

Еще более широкое практическое применение таких полимеров может быть обеспечено за счет расширения мономерной базы, поиска новых мономерных структур и синтеза на их основе полимеров с определенными свойствами, таких как молекулярно-импринтированные полимеры [133, 134].

Пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные ПМО, позволили определять физиологически активные вещества в модельных растворах [116, 135] и лекарственных препаратах [136], олеиновую и пальмитиновую кислоты в растительных маслах [95, 137], масляную и пропионовую кислоты в спиртосодержащих смесях [138, 139].

Создание новых модифицированных пьезосенсоров открывает широкие возможности применения в биотехнологии, фармацевтической, парфюмерной, пищевой индустрии и сельском хозяйстве.

## Заключение к главе 1.

Анализ литературных данных показал, что определение красителей в основном проводится с помощью спектральных методов, тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии. К недостаткам использования классических методов анализа можно отнести достаточно сложную пробоподготовку, дорогостоящее оборудование, длительность проведения анализа. Поэтому актуальным является необходимость создания способов определения красителей в on line режиме, без использования химически опасных веществ и за короткий промежуток времени. Для решения подобных задач в настоящее время наиболее перспективны пьезоэлектрические сенсоры. В представленном обзоре литературы указаны их достоинства и преимущества перед классическими методами анализа (низкая стоимость, хорошая воспроизводимость результатов, простота конструкции). Для устранения недостаточной селективности к определяемым веществам пьезоэлектрические сенсоры модифицируют различными материалами. Наиболее перспективны полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимидов. Отличительной особенностью этих сорбентов является относительно низкая себестоимость, высокая устойчивость к неблагоприятным условиям эксплуатации и простота синтеза.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 2.1. Физико-химические свойства синтетических красителей

Синтетические красители нашли применение во многих отраслях промышленности (пищевой, легкой, фармацевтической, парфюмерной). Они обладают хорошей растворимостью в воде, устойчивы к действию кислот и щелочей, термо- и светоустойчивы. В работе исследовали азокрасители, ксантеновые, индигоидные и триарилметановые красители. Некоторые физико-химические свойства синтетических красителей приведены в таблице 2.1. В справочнике Colour Index (С.И.) приведены различные названия и каждому красителю определенной химической структуры присвоен пятизначный номер [13].

**Азокрасители** – синтетические органические красители, в молекулах которых содержится одна или несколько азогрупп –  $N = N -$ . Синтетические пищевые азокрасители (тартразин E102, желтый «солнечный закат» E110, азорубин E122, амарант E123, понсо 4R E124) относятся к моноазокрасителям.

Свойства красителей во многом определяются их структурой. Азокрасители образуют комплексы с катионами металлов за счет электронодонорных групп в их составе. Образование комплекса увеличивает светостойкость азокрасителей.

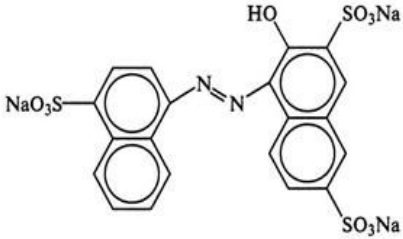
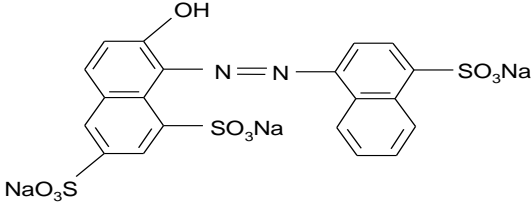
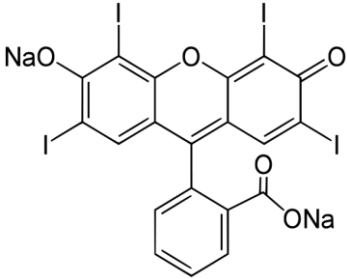
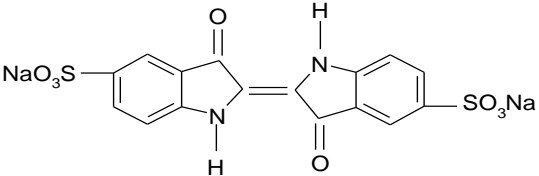
Все азокрасители являются кислотно-основными индикаторами. Изменение окраски этих соединений зависит от кислотности среды. При понижении pH происходит присоединение протонов к ауксохромным окси-, аминогруппам или к атому азота азогруппы ( $R-N=N-R \rightarrow R-N=NH-R$ ), а при повышении pH протекает обратный процесс [140, 141].

В присутствии восстановителей и окислителей азокрасители способны терять окраску из-за разрушения хромофорной системы. При окислительном выцветании кислород воздуха окисляет азогруппу в азоксигруппу.

Таблица 2.1. Физико-химические свойства синтетических красителей [140 – 145]

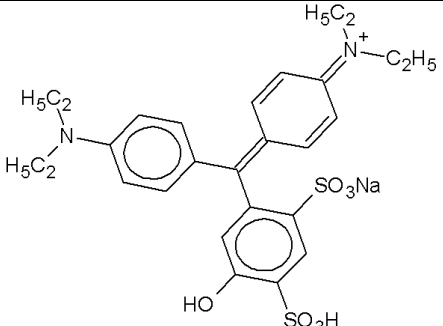
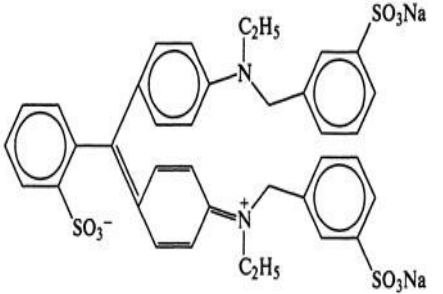
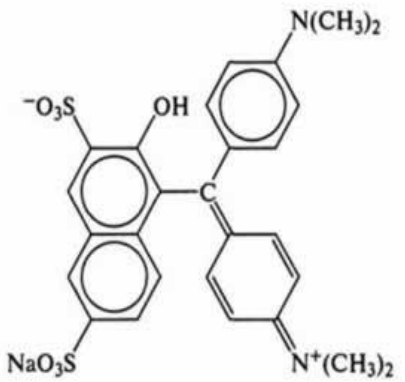
Название и код красителя	Структурная формула	Мг, г/моль	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	Растворимость в 100 г H <sub>2</sub> O, г 25 <sup>0</sup> С	T <sub>пл</sub> , °С	Цвет
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Азокрасители</b>									
5-Окси-1-(п-сульфофенил)-4-[(п-сульфофенил)-азо]-пиразол-3-карбоновой кислоты тринатриевая соль; Гартразин; <b>E 102</b>		534,37	2,9	6,7	–	–	14,0	300	Светло-оранжевый порошок
2-гидрокси-1-(4-сульфонато-фенилазо)-нафталин-6-сульфонат динатриевая соль; Желтый «Солнечный закат»; <b>E110</b>		452,37	2,9	10,6	–	–	12,0	300	Оранжево-красный порошок
4-гидрокси-3-(4-сульфо-1-нафтилазо)нафталин-1-сульфонат динатриевая соль; Азурubin; <b>E122</b>		502,43	–	–	–	–	12,0	>300	Темно-красный порошок

Продолжение таблицы 2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тринатрий 3-гидрокси-4-(4-сульфонато-1-нафтилазо)-2,7-нафталиндисульфонат; Амарант; <b>E123</b>		604,47	–	–	–	–	14,0	120	Красно-коричневый порошок
2-гидрокси-1-(4-сульфо-1-нафтилазо)-нафталин-6,8-дисульфонат динатриевая соль; Понсо 4R; <b>E124</b>		604,48	9,5	–	–	–	14,0	-	Красный порошок
<b>Ксантеновые красители</b>									
Динатриевая соль моногидрата 9-(о-карбокисфенил)-6-гидрокси-2,4,5,7-тетраиодо-3-изоксанта; Эритрозин; <b>E127</b>		879,86	3,92	5,16	–	–	7,0	303	Красный порошок
<b>Индигоидные красители</b>									
3,3'-диоксо-[дельта <sup>2,2'</sup> -бииндолин]-5,5'-динатрийсульфонат; Индигокармин; <b>E132</b>		466,4	7,4	12,1	12,3	12,8	1,5	>300	Синий порошок



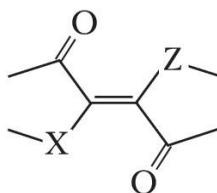
Продолжение таблицы 2.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Триарилметановые красители</b>									
2-[(4-Диэтиламино-фенил) (4-диэтиламино-2,5-циклогексадиен-1-илиден) метил]-4-гидрокси-1,5-бензолди-сульфонат натрия или кальция; Синий патентованный V; <b>E131</b>		582,7	—	—	—	—	6,0	200	Темно-синий порошок
Динатрий 3-[N-этил-N-[4-[[4-[N-этил-N-(3-сульфато-бензил)-амино] фенил] (2-сульфонато-фенил)метилен]-2,5-циклогексадиен-1-илиден] аммиометил]-бензенсульфонат; Синий блестящий FCF; <b>E133</b>		792,85	—	—	—	—	20,0	-	Красно-синий порошок
N- [4-[[4-( диметиламино) фенил] (2-гидрокси-3,6-дисульфо-1-нафталенил)-метилен]-2,5-циклогекса- диен-1 -илиден]-N-метилметанамина натрия или 5-[4-диметиламино-а-(4-дими- тилиминоциклогенса-2,5-диени- лиден)-бензил]-6-гидрокси-7-сульфонато-нафталин-2-сульфо- нат натрия; Зеленый S; <b>E142</b>		576,62	—	—	—	—	5,0	210	Темно-синий или темно-зеленый порошок

При длительном воздействии света азокрасители обратимо изменяют свой цвет (фотохимизм) со смещением максимума поглощения в длинноволновую область из-за изомеризации транс-формы азосоединения в более энергонасыщенную цис-форму. В темноте цвет восстанавливается. Азосвязь в пищевых продуктах может восстанавливаться кишечной микрофлорой, образуя продукты расщепления – метаболиты. Восстановление может быть сильно выражено в газированных и негазированных напитках, особенно в присутствии аскорбиновой кислоты [51].

Для всех азокрасителей из-за наличия в орто-положении ОН-группы характерна азо-гидразонная таутомерия ( $\text{HO-Ar-N=N-Ar} \rightarrow \text{O=Ar=N-NH-Ar}$ ), цис-транс изомерия присутствует у красителей E122, E123, E124, E129.

**Индигоидные красители** – органические соединения, содержащие в молекулах структурный фрагмент:



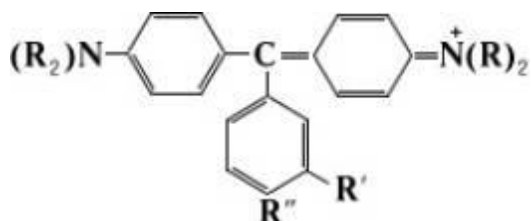
Родоначальником индигоидных красителей является природный краситель индиго, который с древних времен выделяли из листьев индигоносных растений, а с 19 века синтезируют из анилина и монохлоруксусной кислоты с последующим щелочным плавлением полученного N-фенилглицина и окислением Na-соли индоксила (3-гидроксииндола) [146].

Индигоидные красители существуют в устойчивой трансформе, но при облучении солнечным светом многие из них обратимо превращаются в менее глубоко окрашенную цис-форму (фотохромизм) за счет изомеризации в результате поворота вокруг центральной  $\text{-C=C-}$  - связи. Для хромофорной системы индигоидных красителей характерно наличие внутриионизированной цепи сопряжения, часть звеньев которой входит в состав гетероциклических остатков; по концам цепи находятся ЭД- и ЭА-заместители. При восстановлении в щелочной среде индигоидные красители

образуют растворимые в воде слабо окрашенные лейкосоединения (Na-соли дигидроксипроизводных) [143].

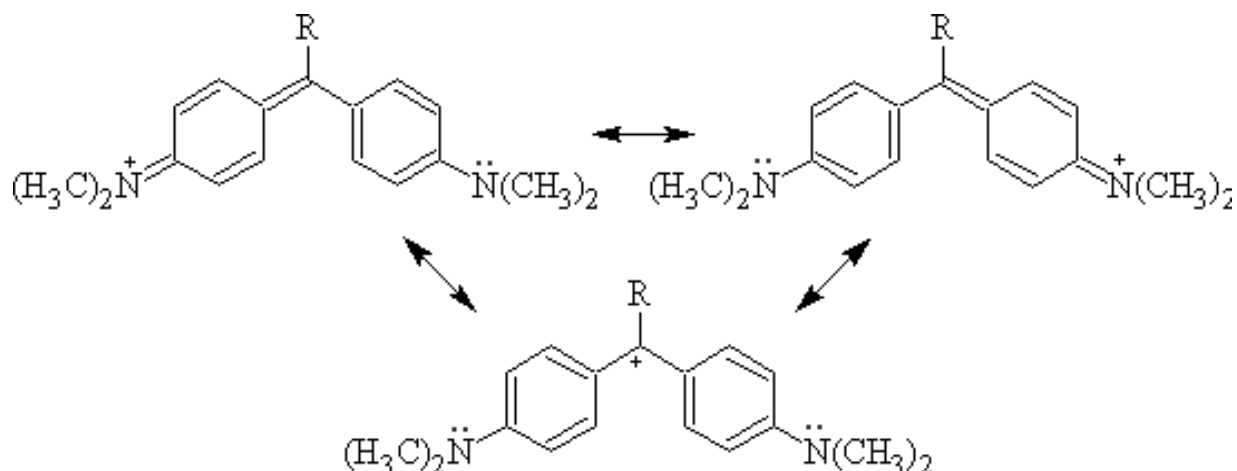
Индигокармин, пищевой синтетический краситель (E132) – продукт сплавления фенолглицерина с амидом натрия. Краситель еще получают нагреванием индиго с концентрированной серной кислотой [87]. Индигокармин неустойчив в водном растворе и окисляется до изатин-5-сульфо кислоты и 5-сульфоантраниловой кислоты. Он является окислительно-восстановительным индикатором для титриметрического определения Fe (III), Mo (VI), U (VI), Tl (I, III), Pb (II), As (III), косвенного определения  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $KClO_3$ ,  $KBrO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ; кислотно-основным индикатором (при pH 11,6-14,0 переход окраски от синей к желтой) [141, 143].

**Триарилметановые красители** – производные триарилметана  $HC(Ar)_3$ . Наибольшее значение имеют триарилметановые красители общей формулы:



Триарилметановые красители в большинстве случаев растворимы в воде, а также в спирте и ряде других органических растворителей. При действии восстановителей образуются неокрашенные лейкосоединения; щелочи превращают триарилметановые красители в бесцветные карбинольные соединения. Триарилметановые красители представляют собой соли слабых оснований. При действии воды они гидролизуются, вследствие чего их водные растворы обладают кислой реакцией. В зависимости от pH среды равновесие может быть сдвинуто либо в сторону бесцветной недиссоциированной формы ( $pH > 7$ ), либо в сторону окрашенной диссоциированной ( $pH < 7$ ). Трифенилметановые красители широко используются как металлохромные индикаторы и фотометрические реагенты [146]. Цветность триарилметановых красителей обусловлена цепью сопряжения, включающей два бензольных кольца, и наличием донорно-акцепторных заместителей, вызывающих ионизацию молекулы. У триарилметановых красителей функцию хромофорной

группы выполняет хиноидное ядро, с образованием которого появляется окраска, исчезающая при превращении хиноидного ядра в бензоидное. Само же образование хиноидного кольца связано с введением в пара-положение к центральному метановому углероду amino- или оксигруппы [141, 146 – 148]. Триарилметановые красители являются солями органических катионов, положительный заряд которых делокализован (рассредоточен) по всей хромофорной системе [143]:



**Ксантоновые красители** (эритрозин, E127) – группа красителей, содержащих фрагмент ксантена. Эритрозин является производным 9-фенилксантена, который имеет в орто-положении к метановому атому углерода карбоксильную группу. Атом кислорода исполняет роль второго электронодонорного заместителя в составе разветвленной, конкурирующей сопряженной системы. По сравнению с соответствующими триарилметановыми красителями из-за наличия мостикового атома кислорода спектр поглощения ксантоновых красителей в видимой области сильно смещен в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг), устойчивость окрасок к свету немного выше [149]. Эритрозин дает характерную зеленую полихроматическую светлую флюоресценцию [150]. Наличие гидроксильных групп в E127 приводит к слабовыраженным кислотным свойствам. При pH 3 – 4 эритрозин превращается в труднорастворимую эритрозиновую кислоту, которая выпадает в осадок.

Эритрозин относится к адсорбционным, флуоресцентным и кислотно-основным индикаторам [140, 141].

## **2.2. Безалкогольные напитки: классификация, состав и свойства**

Безалкогольные напитки – это напитки на основе питьевой или минеральной воды с объемной долей этилового спирта не более 0,5%.

Безалкогольные напитки подразделяют на группы:

**Сокодержавщие напитки** имеют в своем составе до 50% соков:

- напитки нектарного типа, которые содержат фруктовый сок или пюре из свежих фруктов с водой, сахаром или медом (содержание сока не менее 25 – 50%, не допускается применение химических консервантов);
- соковые – с содержанием сока от 6,0 до 24,9%;
- фруктовые – с содержанием сока от 3,0 до 5,9%;
- напитки (лимонады) – с содержанием сока до 2,9%.

**Напитки на ароматизаторах**, в которых используют натуральные и идентичные натуральным ароматические вещества (эссенции, эфирные масла, эмульсии и др.).

**Напитки на основе зернового сырья и напитки брожения** изготавливают, используя концентраты квасного сусла, сахар, пищевые кислоты и другие вкусоароматические вещества.

**Напитки на пряно-ароматическом растительном сырье** содержат экстракты и концентраты из пряно-ароматического растительного сырья (настоев трав, корней, цедры цитрусовых). Эти напитки используют как ароматические, тонизирующие и биологически активные добавки.

**Напитки специального назначения**, в том числе низкокалорийные (безалкогольные напитки, содержащие не более 5% углеводов (калорийностью не более 20 ккал/100 см<sup>3</sup>) и напитки для больных сахарным диабетом (сахар полностью заменен на подсластители)).

**Искусственно-минерализованные воды** на основе природных подземных вод с постоянным химическим составом. По степени минерализации и назначению их подразделяют на столовые (с

минерализацией не менее 1 г/дм<sup>3</sup>), лечебно-столовые (с минерализацией от 1 до 10 г/дм<sup>3</sup>) и лечебные (с минерализацией от 10 до 15 г/дм<sup>3</sup>) [13].

При исследовании качества безалкогольных напитков (ГОСТ 28188-89) определяют содержание сухих веществ (5,0 – 6,0 %), кислотность в см<sup>3</sup> 1 М раствора щелочи на 100 см<sup>3</sup> напитка (1,7 – 3,5 см<sup>3</sup>), количество растворенной углекислоты (не менее 0,42%) и сроки хранения при температуре 20° С (7 – 11 дней).

В состав напитков входят диоксид углерода, углеводы, витамины, минеральные вещества, микроэлементы, красящие и ароматические вещества. Пищевые ароматизаторы – сложные композиции, в состав которых могут входить до 50 компонентов. Этими компонентами могут быть как натуральные или идентичные натуральным, так и искусственные ароматические вещества. В качестве красителей используют натуральные или полученные путем синтеза вещества. При производстве безалкогольных напитков предпочтение отдают натуральным пищевым красителям. К натуральным пищевым красителям относятся колер (карамельный краситель E150d), энокраситель (E163). К синтетическим – тартразин E102, индигокармин E132, желтый «солнечный закат» E110, понсо 4R E124, зеленое яблоко (смесь E102, E133), коричневый НТ (E155), кармуазин E122 [13].

#### *Состав безалкогольных напитков, используемых в работе*

- Напиток «Fruktomania барбарисовый вкус» (ООО "ФКПЧФ Бобимэкс <sup>TM</sup>): подготовленная питьевая вода, сахар, ароматизатор, пищевой краситель «Понсо», лимонная кислота.
- Напиток «Леда - вкус клубники» (ЗАО «Леда» г.Тула): вода, регулятор кислотности – лимонная кислота, комбинированный подсластитель, ароматизатор «Клубника», консервант – бензонат натрия, краситель «Понсо».
- Напиток «Фрутти Лайт Тропик» (ООО ТФ «Лидер» Московская обл.): вода питьевая артезианская, сахар, лимонная кислота, вкусоароматическая основа «Цитрусовый соковый концентрат» (концентрированные соки: яблочный, лимонный, апельсиновый), ароматизатор, идентичный натуральному

«Тропик», смесь подсластителей «Мультисвит 200D», сорбат калия, бензоат натрия, красители E102, E110.

### *Приготовление растворов красителей*

Для установления концентрации красителей в модельных растворах и напитках использовали метод градуировочного графика. Стандартные растворы красителей с концентрацией  $1,0 \text{ г/дм}^3$  готовили по точной навеске. Затем методом последовательного разбавления получали растворы красителей в диапазоне концентраций  $0,001 - 1,0 \text{ г/дм}^3$ . В работе использовали красители фирмы «Люмекс» (г. Санкт-Петербург) со степенью чистоты 85%.

## **2.3. Твердофазная экстракция красителей из пищевых продуктов**

Твердофазная экстракция (ТФЭ) – это метод пробоподготовки, в котором применяется сорбент (твердая неподвижная фаза) для концентрирования и отделения целевого компонента или компонентов с последующим элюированием (вымыванием) подходящим растворителем.

Одним из этапов работы было изучение сорбционного выделения красителей из пищевых матриц. Экстракцию синтетических красителей из напитков проводили следующим способом:  $10 \text{ см}^3$  исследуемого раствора (рН раствора до нужного значения доводили  $0,1 \text{ М}$  раствором  $\text{HCl}$ ) пропускали через твердофазный патрон, заполненный сорбентом (масса оксида алюминия  $7 \text{ г}$  (размер частиц оксида алюминия  $0,1 - 0,25 \text{ мм}$ , ТУ 2163-011-51444844-2005)), патрон промывали  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Десорбцию красителей проводили  $20 \text{ см}^3$   $14,7 \text{ М}$  водным раствором аммиака. Собранный элюат выпаривали досуха на водяной бане. Остаток растворяли: для спектрофотометрического определения в  $10 \text{ см}^3$ , а для определения методом ТСХ в  $1 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

## **2.4. Методы и способы определения синтетических красителей в пищевых продуктах**

### **2.4.1. Метод спектрофотометрии**

В работе использовали спектрофотометр ПЭ-5300В («ПромЭкоЛаб», г. Санкт-Петербург). Прибор построен по однолучевой схеме. Источник излучения – галогеновая лампа. Детектор – кремниевый диод.

#### **Технические характеристики:**

- Спектральный диапазон: 325 – 1000 нм;
- Спектральная ширина щели: 4 нм;
- Погрешность установки длины волны, не более:  $\pm 2$  нм;
- Воспроизводимость установки длины волны, не более: 1 нм;
- Пределы абсолютной погрешности при измерении спектральных коэффициентов направленного пропускания, не более:  $\pm 0,5$  %Т.

При определении оптической плотности растворов красителей использовали кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Характеристические длины волн синтетических красителей приведены в таблице 1 Приложения.

### **2.4.2. Метод тонкослойной хроматографии**

Для определения синтетических красителей в пищевых продуктах наиболее часто используют методы тонкослойной хроматографии [28].

В работе применяли пластины «силикагель СТХ-1ВЭ». В качестве элюента использовали: бутанол-этилацетат-ледяная уксусная кислота-вода в соотношении 5:3:3:3 [151]. Значение  $R_f$  стандартных синтетических красителей приведены в таблице 2 Приложения.

Пробы наносили микрошприцем по 1 мкл на пластинку ТСХ. После испарения растворителя пластинку опускали в разделительную камеру с элюентом. Затем, после хроматографирования пластинки высушивали и



сканировали в формате jpeg. Для обработки изображений использовали компьютерную программу «ТСХ-менеджер», принцип работы которой подобен работе двухлучевого денситометра [151, 152].

### **2.4.3. Способ определения синтетических красителей в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами**

В пьезоэлектрических сенсорах используется чувствительный элемент – пьезокварцевый резонатор, электрод которого модифицирован селективным покрытием [93].

Определения аналитов проводили с использованием оригинальной установки, разработанной на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета.

#### *Установка для пьезосенсорного определения красителей в жидкостях*

Установка состояла из: пьезоэлектрического сенсора, портативного генератора, частотомера АКТАКОМ-АСН-8322, подключенного к компьютеру (Рис. 2.1).

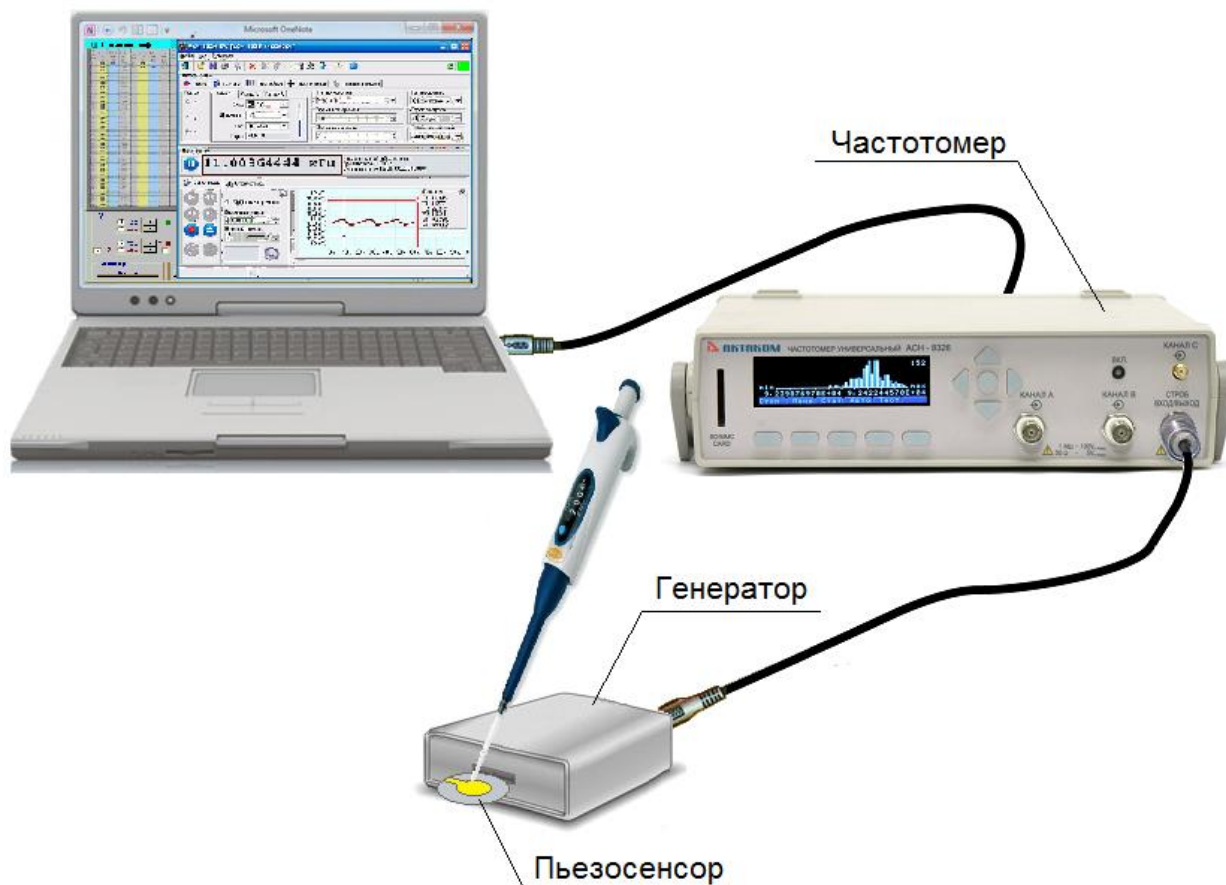
В эксперименте использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (производство ОАО «Пьезокварц», г. Москва) с серебряными электродами толщиной 0,3 мм и диаметром 5 мм, с номинальной резонансной частотой 4,93 МГц.

Для определения концентрации красителей сенсор фиксировали в горизонтальном положении, регистрировали показания сенсора по частотомеру без нагрузки (на воздухе). После нанесения на поверхность электрода микрошприцем ( $V = 1$  мкл) дистиллированной воды регистрировали сигнал ( $f_1$ ). Затем удаляли дистиллированную воду полоской фильтровальной бумагой, ждали стабилизацию показаний сенсора на воздухе в течении 5 – 10 с, после этого наносили такой же объем аналита и записывали сигнал ( $f_2$ ).

Измерения стандартных растворов проводили, переходя от разбавленных к концентрированным. После окончания измерений сенсор регенерировали дистиллированной водой до выхода сигнала на исходный уровень. Относительный сдвиг частоты  $\Delta f$  вычисляли по уравнению:

$$\Delta f = f_1 - f_2, \quad (2.1)$$

где  $f_1$  – частота колебаний сенсора с дистиллированной водой, кГц;  $f_2$  – частота колебаний сенсора с анализируемым раствором, кГц [153].



**Рис.2.1.** Установка для определения красителей в водных растворах пьезокварцевым сенсором

### *Модификатор пьезоэлектрических сенсоров*

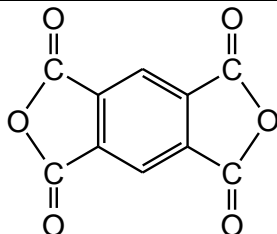
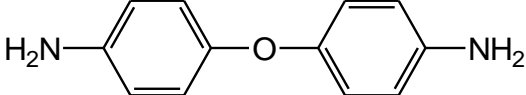
Для создания селективных сенсоров проводили модификацию поверхности их электродов. В работе использовали полимеры на основе полиимидов с молекулярными отпечатками красителей.

Полиимиды – производные тетракарбоновых кислот с пятичленными имидными циклами в основной цепи. Полиимиды обладают термической

стабильностью, хорошей химической стойкостью, отличными механическими свойствами [154].

Полимеры с молекулярными отпечатками были синтезированы на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Химические формулы мономеров представлены в таблице 2.2.

**Таблица 2.2.** Начальные составы полиимидов

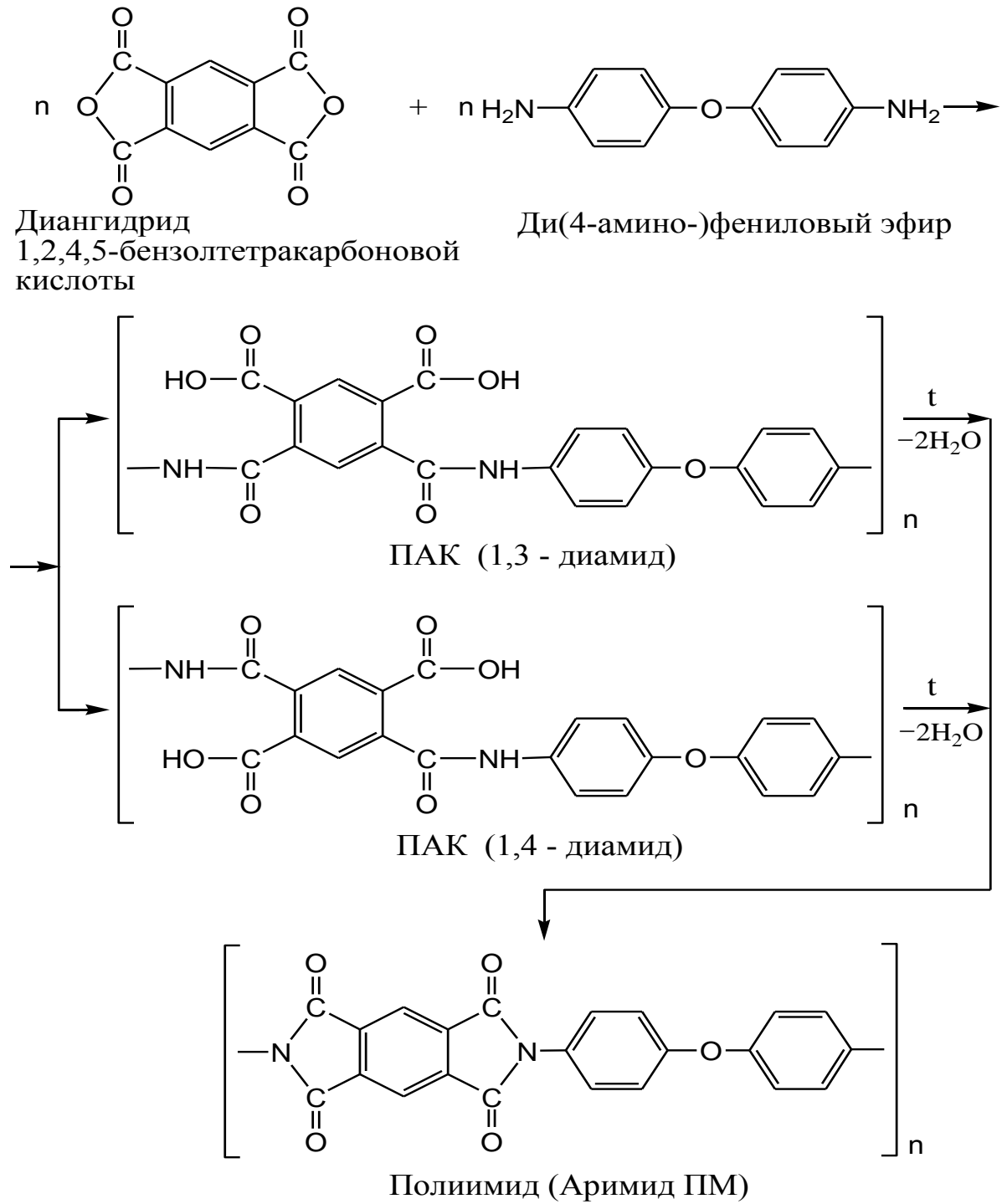
Полимер	Начальный состав полиимида	
	Название	Структурная формула
Аримид ПМ	Диангидрид 1,2,4,5-бензол-тетракарбоновой кислоты	
	Ди (4-амино-) фениловый эфир	

Реакция образования ароматического полиимида протекает в две стадии при взаимодействии диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с диаминофениловым эфиром. Схема образования полиимида представлена на рисунке 2.2. [155 – 157].

На первой стадии (при  $t=80^{\circ}\text{C}$ , в течении 1 часа) в результате ацилирования диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе образуется полиамидокислота (ПАК), при этом происходит испарение растворителя из раствора ПАК и разрушение ассоциатов ПАК и ДМФА. Вторая стадия (при  $t=180^{\circ}\text{C}$ , в течении 30 минут) протекает термическая дегидроциклизация (имидизация) ПАК с образованием полиимида. Параллельные процессы меж- и внутрицепной дегидратации приводят к имидизации полиамидокислоты [155, 157].

Реакцию полимеризации для получения селективного покрытия на основе ПМО в пьезоэлектрических сенсорах предпочтительно проводить

непосредственно на поверхности сенсора и при удалении темплата не разрушать полимер [127].



**Рис. 2.2.** Схема синтеза полиимида [157]

### *Методика получения полимеров с молекулярными отпечатками*

Модификацию электродов сенсоров проводили полимерами 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. Среднее молекулярно-массовое распределение сополимера составляет 15 – 55 тыс. у.е. Характеристика полиимида: молекулярная масса звена – 382 г/моль,  $T_{\text{разл}}=525^{\circ}\text{C}$ , плотность АД-9103 при  $20\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  составляет  $1 \text{ г/см}^3$ , конфигурация скелета цепи – плоский зигзаг [158].

Для получения полимеров с молекулярными отпечатками красителей готовили экспериментально подобранную предполимеризационную смесь, содержащую продукт АД-9103 и раствор красителя ( $1 \text{ мг/см}^3$ ) в водно-спиртовом растворе (3 : 2). Для водорастворимых веществ методика получения полимеров с молекулярными отпечатками является универсальной и представлена в работе [159].

Полученную смесь наносили микрошпателем на поверхность пьезоэлектрического сенсора и помещали в сушильный шкаф на один час при  $t = 80^{\circ}\text{C}$ , и на 30 минут при  $t = 180^{\circ}\text{C}$ , затем остужали, промывали дистиллированной водой и оставляли на сутки в дистиллированной воде для окончательного удаления шаблона из полимерной пленки. После чего сенсор сушили при  $t = 50^{\circ}\text{C}$ , в течение 30 минут.

Были получены полимеры с молекулярными отпечатками красителей: E102, E110, E122, E123, E124, E127, E129, E131, E132, E133. Полимеры сравнения получали аналогично, но в отсутствии шаблона (темплата).

## **2.5. Методы исследования свойств модификаторов пьезоэлектрических сенсоров**

### **2.5.1. Метод ИК-спектроскопии**

Метод инфракрасной спектроскопии часто применяется для исследования структурных особенностей различных органических и неорганических соединений [160].

Образцы полимеров исследовали с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), который применяют для исследования поверхностей полимеров и порошковых красителей. Метод основан на отражении луча на границе раздела двух фаз: фазы кристалла (призмы) с относительно высоким показателем преломления и фазы исследуемого образца с более низким показателем преломления [161].

ИК-спектры красителей и полимеров снимали на приборе VERTEX-70 с приставкой ATR Platinum (призма алмазная) фирмы «Брукер» Германия при следующих критериях:

- детектор DTGS;
- светоделитель из Ge-on-KBr;
- источник Ceramic Source;
- спектральный диапазон 4000-400 см<sup>-1</sup>;
- разрешение 4 см<sup>-1</sup>.

Расшифровку спектров проводили, используя данные [160 – 172].

### ***Структурно-групповой анализ по ИК спектрам красителей и полимеров с молекулярными отпечатками***

Анализ характеристических полос поглощения для различных видов красителей привел к установлению соответствия между положением полос и типами присутствующих группировок [167 – 170].

При регистрации ИК-спектров органических и природных соединений часто наблюдаются линии поглощения примесей в образцах [168]. Обычно

это сигнал воды около  $3450 \text{ см}^{-1}$  (наблюдается в ИК спектре красителя E133), колебания диоксида углерода (как примеси из атмосферы) при  $2360 - 2325 \text{ см}^{-1}$  (присутствуют в ИК спектре E102, E110, E122, E123, E128, E129, E132).

В ИК-спектрах азокрасителей присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний O–H связей ( $3550 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ), C–O связей ( $1260 - 1180 \text{ см}^{-1}$ ), плоские ( $1450 - 1250 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостные ( $750 - 650 \text{ см}^{-1}$ ) деформационные колебания –ОН группы в ароматических соединениях Ar–ОН [32]. Полоса поглощения, характерная для азогруппы –N=N– ( $1630 - 1575, 1600 - 1400 \text{ см}^{-1}$ ) имеет среднюю интенсивность, у E102 перекрывается полосами поглощения бензольных колец, также появляются минимумы, соответствующие валентным колебаниям C–N связей ( $1360 - 1250 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах азокрасителей присутствуют минимумы, соответствующие колебаниям в –SO<sub>3</sub> группе: симметричные ( $1060 - 1030 \text{ см}^{-1}$ ) и асимметричные ( $1210 - 1150 \text{ см}^{-1}$ ) валентные колебания в группе SO<sub>2</sub>, валентные колебания –S–O связей в сульфогруппах ( $870 - 690 \text{ см}^{-1}$ ) и –C–S связей ( $710 - 570 \text{ см}^{-1}$ ) [167]. У всех азокрасителей присутствуют полосы поглощения бензольных колец: валентные скелетные колебания C–C связи в бензольном кольце ( $1530 - 1475 \text{ см}^{-1}$ ), плоскостные деформационные колебания –C–H связи ( $1250 - 950 \text{ см}^{-1}$ ).

В ИК-спектре E102 появляются специфические полосы поглощения: асимметричные валентные колебания в –CO<sub>2</sub> группе ( $1610 - 1550 \text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания –C=O связи в Ar-COON ( $1700 - 1580 \text{ см}^{-1}$ ), взаимодействие колебаний связей –C=O и –ОН ( $1440 - 1395 \text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания –N–N– - связей в гетероцикле ( $1400 - 1000 \text{ см}^{-1}$ ) [32].

ИК-спектр E128 отличается от спектра азокрасителей наличием специфических полос поглощения: валентные колебания –C–N связи в третичных аминах ( $1360 - 1310 \text{ см}^{-1}$ ), взаимодействие колебаний связей –C=O и –ОН ( $1440 - 1395 \text{ см}^{-1}$ ), полоса валентных колебаний –C=O связи амид I ( $1700 - 1630 \text{ см}^{-1}$ ) и составные частоты деформационных колебаний –C – N и –N – H связей амид II ( $1570 - 1515 \text{ см}^{-1}$ ) [169].

В спектре E129 присутствует полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям Ar–O–Ar связи ( $1075 - 1020 \text{ см}^{-1}$ ) [170].

В ИК-спектрах триарилметановых красителей присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей  $-\text{C}=\text{N}^+\text{R}_2$  в солях аминов ( $2500 - 2300 \text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания иминогруппы  $-\text{C}=\text{NH}$  ( $1690 - 1610 \text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания  $-\text{C}-\text{N}$  связи в третичных аминах ( $1360 - 1310 \text{ см}^{-1}$ ), валентные ( $2975 - 2860 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационные ( $1470 - 1430 \text{ см}^{-1}$ ) колебания  $-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$  связи [166]. В ИК-спектрах триарилметановых красителей присутствуют минимумы, соответствующие колебаниям в  $-\text{SO}_3$  группе: симметричные ( $1060 - 1030 \text{ см}^{-1}$ ) и асимметричные ( $1210 - 1150 \text{ см}^{-1}$ ) валентные колебания в группе  $\text{SO}_2$ , валентные колебания  $-\text{S}-\text{O}$  связей в сульфогруппах ( $870 - 690 \text{ см}^{-1}$ ) и  $-\text{C}-\text{S}$  связей ( $710 - 570 \text{ см}^{-1}$ ) [167]. У всех триарилметановых красителей присутствуют полосы поглощения бензольных колец: валентные скелетные колебания  $\text{C}-\text{C}$  связи в бензольном кольце ( $1625 - 1580 \text{ см}^{-1}$ ), плоскостные деформационные колебания  $-\text{C}-\text{H}$  связи ( $1250 - 950 \text{ см}^{-1}$ ).

В ИК-спектре E131 появляются специфические полосы поглощения: валентные колебания  $-\text{O}-\text{H}$  связей ( $3550 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}-\text{O}$  связей ( $1260 - 1180 \text{ см}^{-1}$ ), плоские ( $1450 - 1250 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостные ( $750 - 650 \text{ см}^{-1}$ ) деформационные колебания  $-\text{OH}$  группы в ароматических соединениях Ar–OH, валентные колебания  $-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  связи ( $1250 - 1200 \text{ см}^{-1}$ ) [32].

ИК-спектр E133 отличается от спектра триарилметановых красителей наличием специфических полос поглощения: валентные колебания  $-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  связи ( $1250 - 1200 \text{ см}^{-1}$ ), внеплоскостные деформационные колебания  $-\text{C}-\text{H}$  связи в бензольном кольце ( $1000 - 680 \text{ см}^{-1}$ ), наличие линии поглощения валентных колебаний  $-\text{O}-\text{H}$  связей ( $3550 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ) из-за примеси воды в сухом красителе и отсутствие соответствующих полос поглощения деформационных колебаний  $-\text{O}-\text{H}$  группы.

В спектре E142 присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям  $-\text{O}-\text{H}$  связей ( $3550 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ),  $-\text{C}-\text{O}$  связей



(1260 – 1180  $\text{cm}^{-1}$ ), внеплоскостные (750 – 650  $\text{cm}^{-1}$ ) деформационные колебания –ОН группы в ароматических соединениях Ar–ОН, внеплоскостные деформационные колебания – С – Н связей в бензольном кольце (1000 – 650  $\text{cm}^{-1}$ ), валентные колебания иминогруппы – С = NR<sub>2</sub> (3400 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ ).

В ИК-спектре ксантеновых красителей (E127) присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям – О – Н связей (3650 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ ), – С – О связей (1260 – 1180  $\text{cm}^{-1}$ ) в ароматических соединениях Ar–ОН, взаимодействие колебаний связей – С=О и – ОН (1440 – 1395  $\text{cm}^{-1}$ ), плоскостные (1450 – 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) деформационные колебания – ОН группы в ароматических соединениях Ar–ОН. В спектре E127 присутствуют специфические полосы поглощения: ассиметричные валентные колебания – С = О связи в – CO<sub>2</sub> группе (1610 – 1550  $\text{cm}^{-1}$ ), валентные колебания – С = О связи в хиноне (1700 – 1580  $\text{cm}^{-1}$ ), валентные колебания – С – С связи (1060 – 1040  $\text{cm}^{-1}$ ), валентные колебания –С – I связи (650 – 450  $\text{cm}^{-1}$ ). У эритрозина E127 присутствуют полосы поглощения бензольных колец: валентные скелетные колебания С – С связи в бензольном кольце (1530 – 1475  $\text{cm}^{-1}$ ), валентные колебания – С – Н связи (885 – 870  $\text{cm}^{-1}$ ) в гетероцикле, плоскостные деформационные колебания – С – Н связи (1250 – 950  $\text{cm}^{-1}$ ), внеплоскостные деформационные колебания – С – Н связи (900 – 690  $\text{cm}^{-1}$ ) в бензоле и акридоне (1000 – 690  $\text{cm}^{-1}$ ) [169]. В спектре E127 присутствует полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям – С – О – С – связи (1105 – 1045  $\text{cm}^{-1}$ ) ациклических эфирах [166].

В ИК-спектре индигоидных красителей (E132) присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям – N – Н связи (3450 – 3300  $\text{cm}^{-1}$ ), валентным (1700 – 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационным (1100 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаниям – С = С – связи между циклами, валентные колебания – С – N связи (1400 – 1100  $\text{cm}^{-1}$ ), обертоны валентных колебаний – С – Н связей (2400 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) [164]. В ИК-спектре индигокармина E132 присутствуют минимумы, соответствующие колебаниям в –SO<sub>3</sub> группе: симметричные (1060 – 1030  $\text{cm}^{-1}$ )

и асимметричные ( $1210 - 1150 \text{ см}^{-1}$ ) валентные колебания в группе  $\text{SO}_2$ , валентные колебания  $-\text{S}-\text{O}$  связей в сульфогруппах ( $870 - 690 \text{ см}^{-1}$ ) и  $-\text{C}-\text{S}$  связей ( $710 - 570 \text{ см}^{-1}$ ) [165, 167]. У E132 присутствуют полосы поглощения бензольных колец: валентные скелетные колебания  $\text{C}-\text{C}$  связи в бензольном кольце ( $1530 - 1475 \text{ см}^{-1}$ ), плоскостные ( $1250 - 950 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостные деформационные колебания  $-\text{C}-\text{H}$  связи ( $1000 - 650 \text{ см}^{-1}$ ) в гетероцикле [167].

В ИК-спектрах полиимидных пленок присутствует ярко выраженный минимум  $1715 \text{ см}^{-1}$ , характерный для присутствия карбоксильных групп ( $1730 - 1690 \text{ см}^{-1}$ ) [171]. Наличие водородных связей между карбоксильными группами и иминогруппами в имидогруппировках приводят к появлению минимума  $2361 \text{ см}^{-1}$ , относящегося к колебаниям ассоциированных  $-\text{COOH}$  групп [172]. Слабо выраженный минимум  $1778 \text{ см}^{-1}$  соответствует наличию имидных циклов ( $1790 - 1740 \text{ см}^{-1}$ ). Неинтенсивные полосы поглощения, соответствующие связям: вода- $\text{NH}-$  и вода- $\text{COOH}$  в кристаллогидратах, образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия с иминогруппами с образованием имидогруппировок ( $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$ ) [171]. Появление полосы амид IV ( $\sim 620 \text{ см}^{-1}$ ) деформационных колебаний связи  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$  связана с взаимодействием валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}=\text{O}$ . В ИК-спектрах проявляются минимум  $1497 \text{ см}^{-1}$  (у полимеров на основе полиимида) и  $1494 - 1501 \text{ см}^{-1}$  (у полимеров с молекулярными отпечатками), характеризующие скелетные валентные колебания  $\text{C}-\text{C}$  связи в бензольном кольце ( $1530 - 1475$ ), плоскостные ( $1250 - 950 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостные ( $900 - 690 \text{ см}^{-1}$ ) деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  связи в бензольном кольце [160]. Для полимера на основе полиимида характерны полосы, соответствующие неплоским ( $995 - 890 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостным ( $750 - 650 \text{ см}^{-1}$ ) деформационным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$  связи, валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  ( $1320 - 1210 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$  ( $1270 - 1230 \text{ см}^{-1}$ ) [169, 170].

### 2.5.2. Метод сканирующей силовой микроскопии

Сканирующая силовая микроскопия позволяет определить с помощью микрозондов структуру и свойства поверхности. В результате получают 3D-изображения поверхности исследуемых объектов с пространственным разрешением в доли нанометров. Этот метод успешно используют при исследовании морфологии поверхности полимеров [173, 174].

Для исследования морфологии поверхности полученных пленок с отпечатками красителей использовали сканирующий силовой микроскоп (CCM) «Solver P47 PRO» г. Зеленоград. Сканирование образцов проводили в полуконтактном режиме зондом длиной  $87 \pm 2$  мкм фирмы NT-MDT модели НА\_НС, жесткость 3,5 Н/м. Образцы пленок предварительно закрепляли в горизонтальном положении. Полученные CCM-изображения обрабатывали с помощью программы ФемтоСкан-001 [175].

### 2.5.3. Сорбция синтетических красителей полимерными материалами

Для изучения сорбционной способности полимеров и построения изотерм сорбции применяли метод переменных концентраций, основанный на разности концентраций вещества в исходном и равновесном растворах. Навески полимеров массой 0,015 г помещали в 5 см<sup>3</sup> водного раствора красителя, при постоянном перемешивании выдерживали 15 – 30 мин при температуре 20°C, затем определяли оптическую плотность раствора при характеристической длине волны. Количество сорбированного вещества рассчитывалось по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_{равн}) \cdot V}{m}, \quad 2.2$$

где  $A$  – количество сорбированного на поверхности полимера красителя, мкмоль/г;  $C_0$  – исходная концентрация красителя в растворе, мкмоль/дм<sup>3</sup>;  $C_{равн}$  – равновесная концентрация красителя в растворе после сорбции, мкмоль/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента-полимера, г;  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup> [176].

Величины степеней извлечения красителей из раствора ( $R, \%$ ) определяли по уравнению:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad , \quad 2.3$$

где  $C_0$  – концентрация определяемого соединения в водном растворе перед сорбцией, г/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация в растворе после сорбции, г/дм<sup>3</sup>.

Значения коэффициентов распределения красителей ( $D$ ) находили по уравнению:

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{m} \quad , \quad 2.4$$

где  $V$  – объем анализируемого раствора, дм<sup>3</sup>,  $m$  – масса навески сорбента, г.

С помощью импринтинг-фактора оценивали способность сорбента с молекулярными отпечатками красителей распознавать молекулу-темплат:

$$IF = \frac{D_{ПМО}}{D_{ПС}} \quad , \quad 2.5$$

где  $D_{ПМО}$  – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками,  $D_{ПС}$  – коэффициент распределения вещества на полимере сравнения [177].

По значению максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к красителям  $A_m$  оценены площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента ( $S_i$ ). Расчет проводили по формуле:

$$S_i = \frac{S_{уд} \cdot 10^{21}}{A_m \cdot N_A} \quad , \quad 2.6$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность сорбента м<sup>2</sup>/г,  $A_m$  – максимальная сорбционная емкость ммоль/г,  $N_A$  – число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> [178].

Приближенную оценку удельной поверхности можно сделать, считая, что полное заполнение монослоя примерно соответствует точке перегиба на графике. Формула для определения удельной поверхности  $S_{уд}$  (м<sup>2</sup>/г):

$$S_{уд} = \frac{X_m}{M} \cdot N_A \cdot a \quad , \quad 2.7$$

где  $X_m$  – величина монослойной адсорбции, грамм сорбата на грамм сорбента;

$a$  – площадь «посадочной площадки» одной молекулы, м<sup>2</sup>;  $M$  – молярная масса адсорбата г/моль,  $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup> [179].

Площадь  $a$  «посадочной площадки» молекулы на поверхности адсорбента, несомненно, зависит от способа ее измерения, подобно радиусу иона в растворе. Брунауэр и Эммет предложили рассчитывать  $a$  по плотности адсорбата в жидком или твердом состоянии:

$$a = f \cdot \left( \frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{2/3}, \quad 2.8$$

где  $\rho$  – плотность жидкого адсорбата, г/см<sup>3</sup>, а  $f$  – фактор упаковки, значение которого зависит от числа ближайших соседей и формы молекулы. При двенадцати ближайших соседях в жидкости и шести на плоскости (плотнейшая упаковка)  $f = 1,091$  [179].

Площадь молекулы красителя рассчитана по формуле :

$$S_0 = \pi \cdot d^2, \quad 2.9$$

где  $S_0$  – площадь одной молекулы, нм<sup>2</sup>;  $d$  – диаметр молекулы, нм.

$$d = 3 \sqrt[3]{\frac{6M}{\pi \cdot \rho \cdot N_A}}, \quad 2.10$$

где  $M$  – молекулярная масса красителя, кг/моль;  $\rho$  – плотность раствора красителя, кг/м<sup>3</sup>;  $N_A$  – число Авогадро,  $6.02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> [180].

Для оценки параметров пористой структуры полимера с молекулярными отпечатками при сорбции красителя использовали метод статической интервальной изотермической сорбции.

Суммарный объем пор  $W_0$  рассчитывали по максимальному количеству сорбированного вещества по уравнению:

$$W_0 = A_{\max} \cdot V_{\text{мол}}, \quad 2.11$$

где  $A_{\max}$  – максимальное количество сорбированного вещества, моль/г;  $V_{\text{мол}}$  – мольный объем сорбента, см<sup>3</sup>/моль.

$$V_{\text{мол}} = \frac{M}{\rho}, \quad 2.12$$

где  $M$  – молярная масса сорбента, г/ моль;  $\rho$  – плотность сорбента, г/см<sup>3</sup> [181 – 183].

Представляя, что все поры пористого тела имеют правильную цилиндрическую форму, вычисляли  $r_{cp}$ , зная величины  $W_0$  и  $S_{уд}$  сорбента:

$$r_{cp1} = \frac{2 \cdot W_0}{S_{уд}} \quad 2.13$$

Для пор сферической формы:

$$r_{cp2} = \frac{3 \cdot W_0}{S_{уд}} \quad 2.14$$

Величина  $r_{cp}$ , рассчитанная таким способом, является весьма условной, поскольку в реальном сорбенте поры могут иметь разный размер и форму [182].

## 2.6. Статистическая обработка результатов

Методом статистики для малых выборок проводили оценку надежности и точности полученных экспериментальных данных [184].

Для определения воспроизводимости прямых измерений проводили оценку генеральных параметров (величины стандартного отклонения  $S$ , относительного стандартного отклонения  $S_r$ ), которые вычисляли по формулам:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad 2.15$$

где  $X_i$  – результат единичного измерения;  $\bar{X}$  – среднее арифметическое измеряемой величины;  $n$  – число параллельных измерений;

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad 2.16$$

Результаты параллельных анализов проверялись на наличие грубых промахов в соответствии с  $Q$  критерием [185].

Полуширину доверительного интервала  $\Delta\bar{X}$ , определяющего точность измерений рассчитывали по формуле:

$$\Delta \bar{X} = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad 2.17$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента при заданной вероятности  $P = 0,95$  и числе степеней свободы  $f = n - 1$  [186].

Для оценки статистически значимого различия между разбросами серий данных использовали  $F$ -тест. Для этого вычисляли величину  $F$ , представляющую собой отношение дисперсий (квадратов стандартных отклонений) сравниваемых серий:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad 2.18$$

Если величина  $F$ , рассчитанная по уравнению (2.18), превосходит соответствующую табличную величину  $F$  для выбранной доверительной вероятности, то различие между дисперсиями значимо [184, 186].

Для сравнения средних двух серий данных использовали  $t$ -тест Стьюдента.

$$\pm t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad 2.19$$

$$S_p = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}{N - k}}, \quad 2.20$$

где  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$  – средние для 1-й, 2-й,  $k$ -й серии данных;  $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ik}$  – отдельные значения соответствующих серий;  $N$  – общее число данных, равное сумме  $N_1 + N_2 + \dots + N_k$ ;  $N_1, N_2$  – количество данных в серии 1 и 2;  $v$  – число степеней свободы ( $N - k$ );  $S_p$  – средневзвешенное стандартное отклонение [184].

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

## 3.1. Определение констант протолиза функциональных групп синтетических красителей

При создании новых и модернизации существующих способов контроля за содержанием пищевых красителей в продуктах питания необходимо изучить их физико-химические свойства и, в первую очередь, кислотно-основные. Определение констант протолиза (рК) является актуальной задачей, поскольку в литературе отсутствуют данные по величинам констант протолиза многих синтетических красителей, а величина рК используется в различных химических и биохимических исследованиях [145].

Синтетические красители являются хромофорами, поэтому для определения рК соединений можно использовать спектрофотометрический метод. В состав молекулы красителя входят группы, способные участвовать в реакции протолиза, но не относящиеся к хромофорным группам, что затрудняет определение рК. Чаще всего спектры поглощения нейтральной молекулы и красителя в ионной форме совпадают, что мешает правильно выбрать длину волны и затрудняет определение рК [187].

По экспериментальным данным, полученным спектрофотометрическим методом, рассчитаны константы протолиза по уравнениям 3.1 и 3.2.

Если определяемая функциональная группа кислотная, а  $A_1 > A_m$ , то применяют уравнение (3.1.а), если  $A_m > A_1$ , то используют уравнение (3.1.б).

$$pKa = pH + \lg \frac{A_1 - A}{A - A_m} \quad 3.1.a$$

$$pKa = pH + \lg \frac{A - A_1}{A_m - A} \quad 3.1.б$$

Если определяемая функциональная группа основная и  $A_1 > A_m$ , то применяют уравнение (3.2.а), в противном случае используют уравнение (3.2.б).



$$pKa = pH + \lg \frac{A - A_m}{A_1 - A} \quad 3.2.a$$

$$pKa = pH + \lg \frac{A_m - A}{A - A_1} \quad 3.2.б$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора, содержащего обе ионные формы при одной и той же длине волны;  $A_m$  и  $A_1$  – оптические плотности при выбранной длине волны, отвечающие полному превращению в одну из крайних ионных форм [187].

Экспериментально установленные значения  $\lambda_{\max}$  и коэффициента молярного поглощения ( $\varepsilon$ ) синтетических красителей при разных условиях представлены в таблице 3.1.

**Таблица 3.1.** Значение  $\lambda_{\max}$  и коэффициента молярного поглощения ( $\varepsilon$ ) красителей при разных условиях

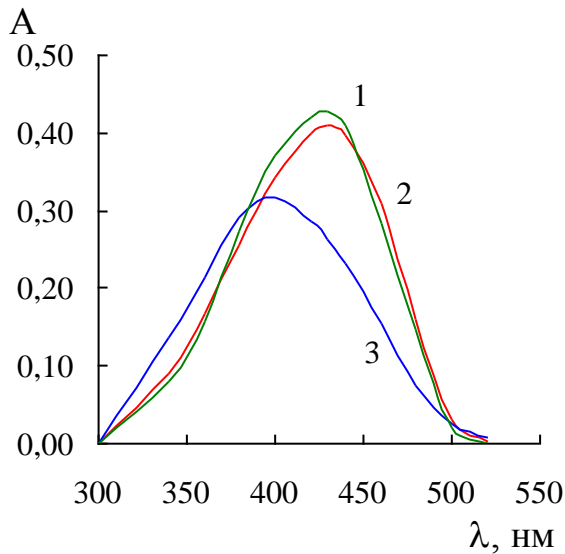
Краситель	pH	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon \cdot 10^4$	Краситель	pH	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon \cdot 10^4$
Тартразин, E102	1,5	430	2,16	Эритрозин, E127	1,56	500	0,68
	6,0	426	2,29		6,90	526	7,88
	13,5	400	1,69		13,12	520	6,79
Желтый «солнечный закат», E110	1,5	480	2,14	Синий патентованный V, E131	2,16	660	0,75
	7,0	485	2,25		6,31	638	10,51
	13,5	440	1,20		13,61	620	9,47
Азорубин, E122	1,5	520	2,86	Индигокармин, E132	1,78	610	1,68
	5,5	516	2,21		7,00	610	1,69
	13,2	520	1,84		13,60	420	0,61
Амарант, E123	1,57	520	2,27	Синий блестящий FCF, E133	0,97	640	6,06
	7,07	520	2,28		4,86	640	10,29
	13,2	500	1,34		13,01	640	7,98
Понсо 4R, E124	1,83	500	1,96	Зеленый S, E142	1,02	640	3,40
	6,85	505	1,98		5,45	640	8,48
	13,50	440	0,86		12,94	620	4,51

Рассчитанные по уравнениям 3.1 и 3.2 константы ионизации синтетических красителей приведены в таблице 3.2.

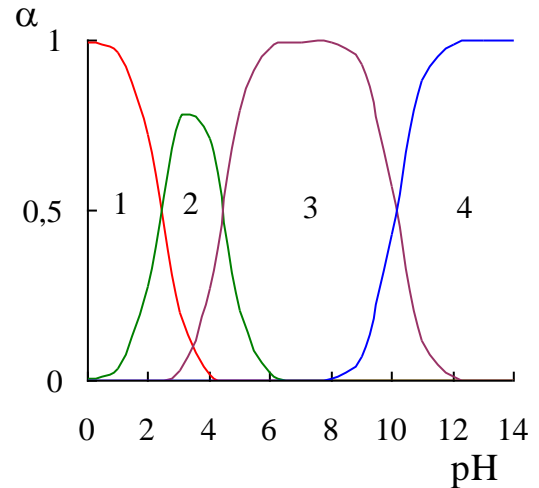
**Таблица 3.2.** Величины рК функциональных групп синтетических красителей

Краситель	рК	Форма иона
Тартразин E102	2,42	Протонирование атома азота азогруппы ( $H_2R^-$ )
	4,42	Переход из двух- в трехзарядный анион
	10,12	Переход из трех- в четырехзарядный анион
Желтый «солнечный закат» E110	2,90	Протонирование атома азота азогруппы ( $H_2R^-$ )
	10,60	Переход из двух- в трехзарядный анион
Азорубин E122	3,88	Протонирование атома азота азогруппы ( $H_2R^-$ )
	8,33	Переход из двух- в трехзарядный анион
Амарант, E123	11,01	Переход из трех- в четырехзарядный анион
Понсо 4R, E124	12,16	Переход из трех- в четырехзарядный анион
Эритрозин, E127	3,74	Переход из нейтральной молекулы в однозарядный анион
	4,90	Переход из одно- в двухзарядный анион
Синий патентованный V, E131	3,11	Переход из однозарядного катиона в биполярный ион
	7,50	Переход из биполярного иона в однозарядный анион
	9,15	Переход из одно- в двухзарядный анион
Индигокармин, E132	12,69	Кислотно-основной индикатор
Синий блестящий FCF, E133	1,93	Переход из однозарядного катиона в биполярный ион
	7,58	Переход из биполярного иона в однозарядный анион
	9,87	Переход из одно- в двухзарядный анион
Зеленый S, E142	1,81	Переход из однозарядного катиона в биполярный ион
	7,65	Переход из биполярного иона в однозарядный анион
	8,77	Переход из одно- в двухзарядный анион

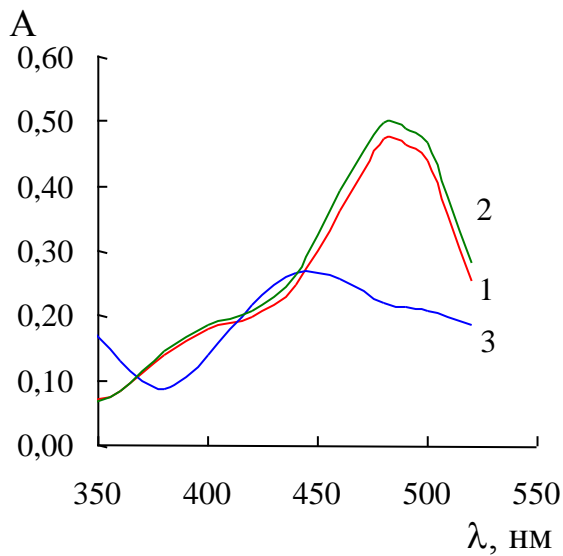
При  $\text{pH} < 7$  происходит протонирование атома азота азогрупп красителей E102, E110, E122, E123, E124, которое практически не влияет на хромофорные свойства светопоглощающих частиц (Рис. 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.9).



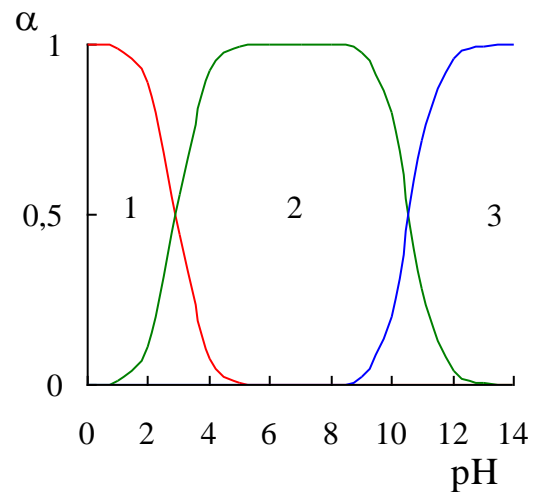
**Рис. 3.1.** Спектры поглощения водных растворов красителя тартразина E102 при различных значениях pH  
1 – pH 5,96; 2 – pH 1,27; 3 – pH 13,64



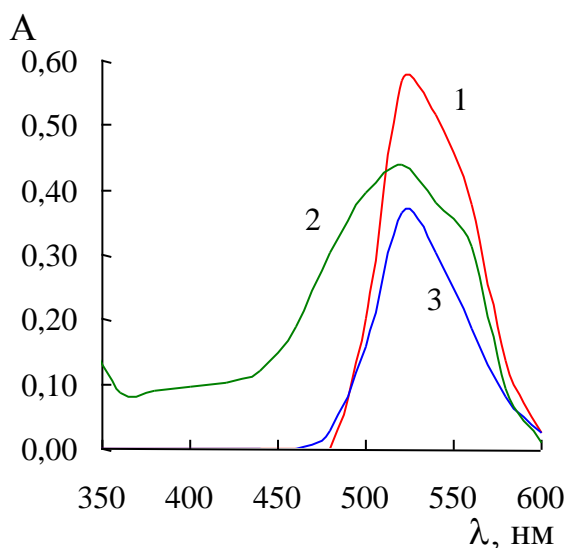
**Рис.3.2.** Диаграмма распределения ионных форм красителя тартразина E102  
1 –  $\text{H}_2\text{R}^-$ ; 2 –  $\text{HR}^{2-}$ ; 3 –  $\text{HR}^{3-}$ ; 4 –  $\text{R}^{4-}$



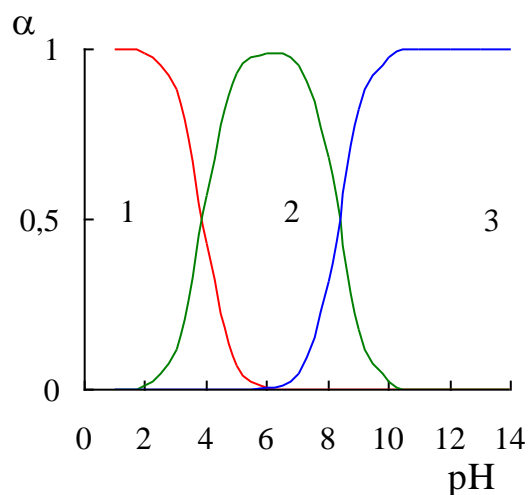
**Рис 3.3.** Спектры поглощения водных растворов красителя желтый «солнечный закат» E110 при различных значениях pH  
1 – pH 1,55; 2 – pH 7,08; 3 – pH 13,50



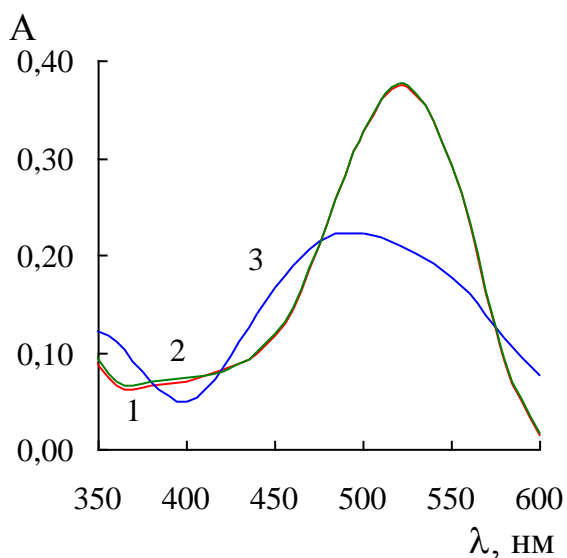
**Рис.3.4.** Диаграмма распределения ионных форм красителя желтого «солнечный закат» E110  
1 –  $\text{H}_2\text{R}^-$ ; 2 –  $\text{HR}^{2-}$ ; 3 –  $\text{R}^{3-}$



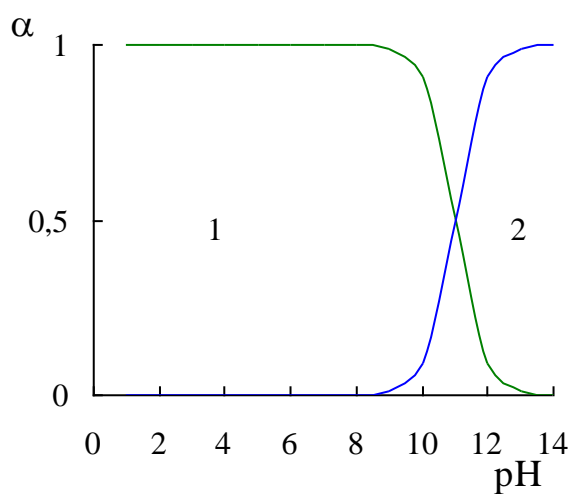
**Рис 3.5.** Спектры поглощения водных растворов красителя азорубина E122 при различных значениях pH  
1 – pH 1,52; 2 – pH 5,56; 3 – pH 13,19



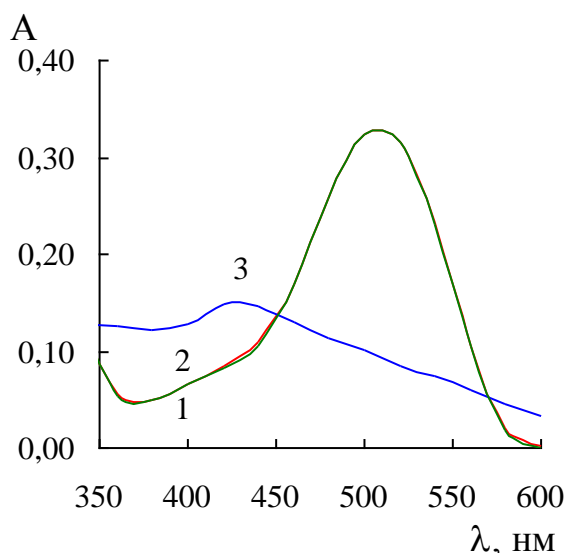
**Рис. 3.6.** Диаграмма распределения ионных форм красителя азорубина E122  
1 –  $H_2R^-$ ; 2 –  $HR^{2-}$ ; 2 –  $R^{3-}$



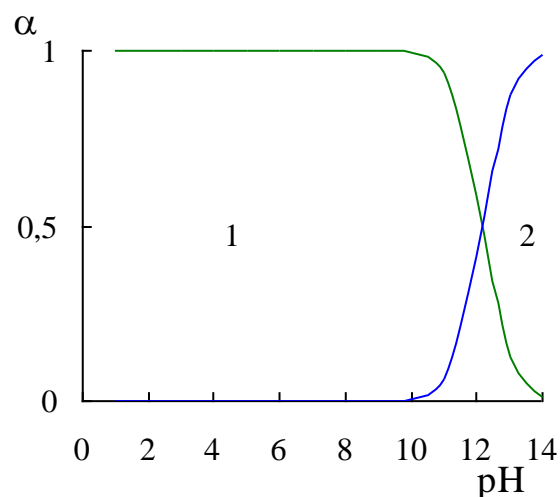
**Рис.3.7.** Спектры поглощения водных растворов красителя амарант E123 при различных значениях pH  
1 – pH 1,57; 2 – pH 7,07; 3 – pH 13,23



**Рис. 3.8.** Диаграмма распределения ионных форм красителя амарант E123  
1 –  $HR^{3-}$ ; 2 –  $R^{4-}$

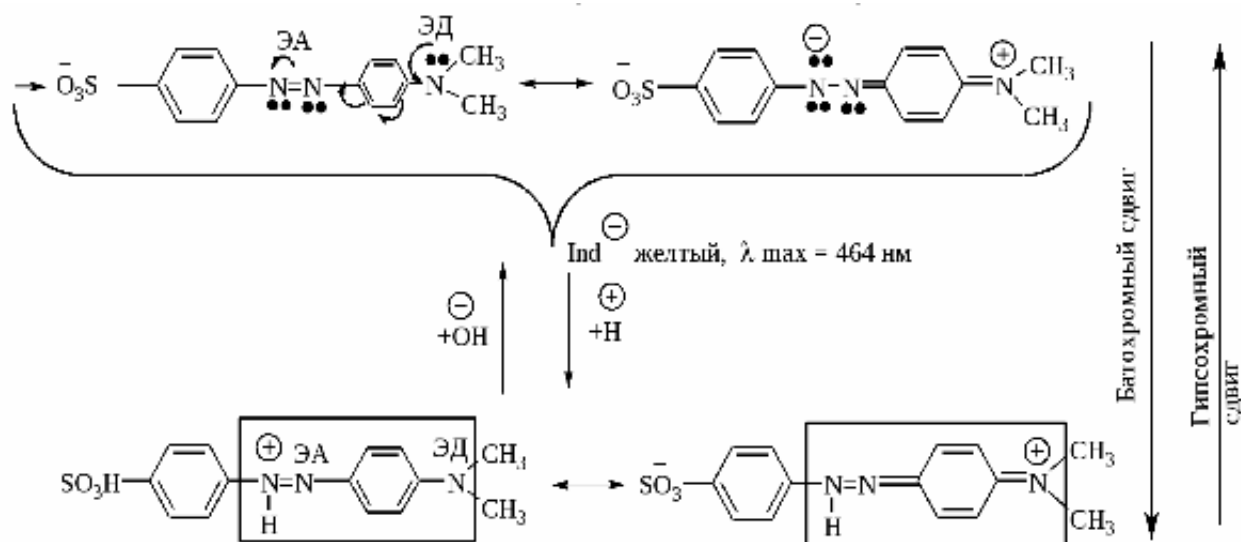


**Рис.3.9.** Спектры поглощения водных растворов красителя понсо 4R E124 при различных значениях pH  
1 – pH 1,83; 2 – pH 6,85; 3 – pH 13,50



**Рис. 3.10.** Диаграмма распределения ионных форм красителя понсо 4R E124  
1 –  $HR^{3-}$ ; 2 –  $R^{4-}$

Ионизация, в результате которой усиливаются донорные свойства электронодонорных заместителей, приводит к смещению полосы поглощения в сторону более коротких волн (гипсохромный сдвиг). Азокрасители в слабощелочной среде переходят в хинонгидразонную форму [188]. В интервале pH 8,5 – 12 наблюдается переход одной ионной формы в другую по схеме (Рис.3.11) [32, 188]:

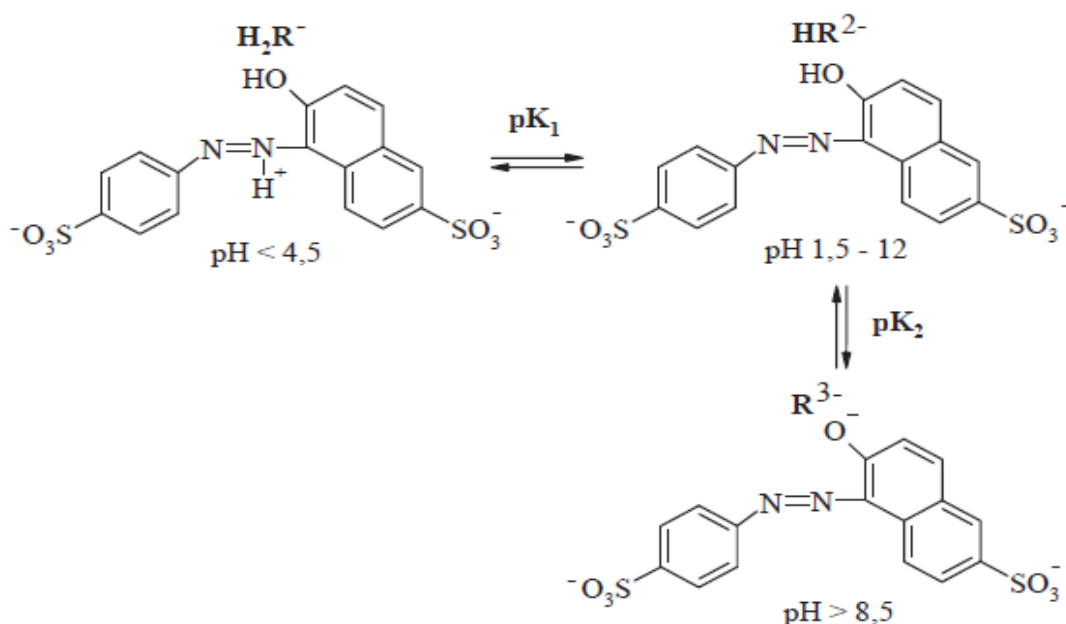


**Рис. 3.11.** Распределение ионных форм азокрасителей при изменении pH

ЭА – электроноакцепторный заместитель, ЭД – электронодонорный заместитель [32, 188]

У азокрасителей E102, E110, E123 и E124 в щелочной среде отщепление протона от гидроксильной группы приводит к смещению полос поглощения в сторону более коротких длин волн (гипсохромному сдвигу). Кислотно-основные формы азокрасителей в водных растворах находятся в динамическом равновесии и могут быть представлены в виде соответствующих диаграмм распределения ионных форм (Рис. 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10).

Так, в результате протолиза функциональных групп, молекула красителя E102 может существовать в четырех равновесных ионных формах, E110 – в трех ионных формах, согласно схеме (Рис. 3.12) [145], а красители E123 (Рис.3.8) и E124 (Рис.3.10) – в двух ионных формах.



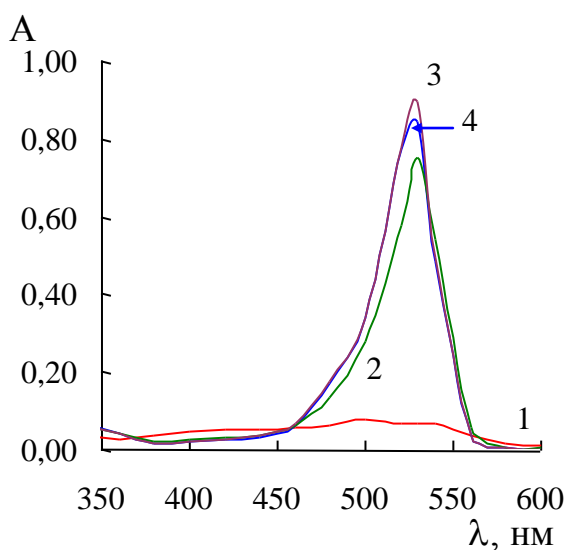
**Рис. 3.12.** Схема протолиза азокрасителя E110

Следует отметить, что у красителя E122 (Рис. 3.5.) при  $\text{pH} > 5,5$  наблюдается понижение интенсивности полосы поглощения (гипохромный эффект), что связано с дальнейшей диссоциацией и образованием иона  $\text{R}^{3-}$ . При  $\text{pH} < 5,5$  возникает увеличение интенсивности полосы поглощения (гиперхромный эффект), связанное с протонированием азогруппы и изменением пространственного расположения сопряженных бензольных колец, что приводит к увеличению электронной плотности [32]. Также как и у других рассмотренных азокрасителей, протонирование атома азота азогруппы E122, практически не влияет на хромофорные свойства

светопоглощающих частиц, что подтверждается постоянством значений длин волн  $\lambda_{\text{макс}}=516$  нм для двух сосуществующих ионных форм. Краситель азорубин может существовать в трех равновесных ионных формах (Рис. 3.6.).

В случае с ксантоновым красителем эритрозин E127 кислотная диссоциация карбоксильной группы в его молекуле (Рис. 3.13.) приводит к небольшому снижению интенсивности поглощения (гипохромный эффект) при переходе к щелочной среде. Полярное взаимодействие красителей с растворителем, агрегация и образование димеров являются основной причиной спектральных сдвигов красителей [189].

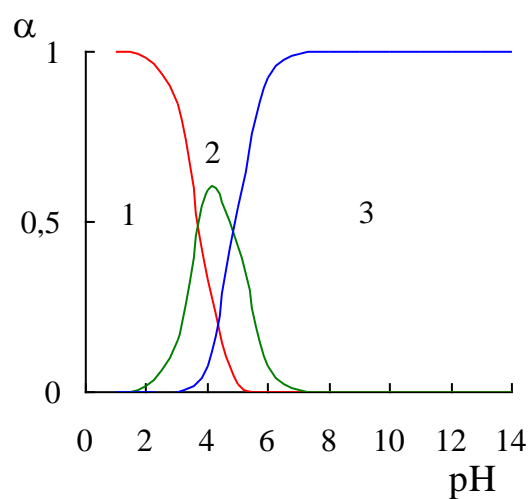
При  $\text{pH} < 7$  происходит перераспределение электронной плотности, нарушается плоскостная структура молекулы красителя эритрозина E127, что приводит к снижению интенсивности поглощения (гипохромный эффект) из-за разобщения отдельных участков цепи сопряжения [190].



**Рис. 3.13.** Спектры поглощения водных растворов красителя эритрозина E127 при различных значениях pH

1 – pH 1,56; 2 – pH 4,46;

3 – pH 6,90; 4 – pH 13,12

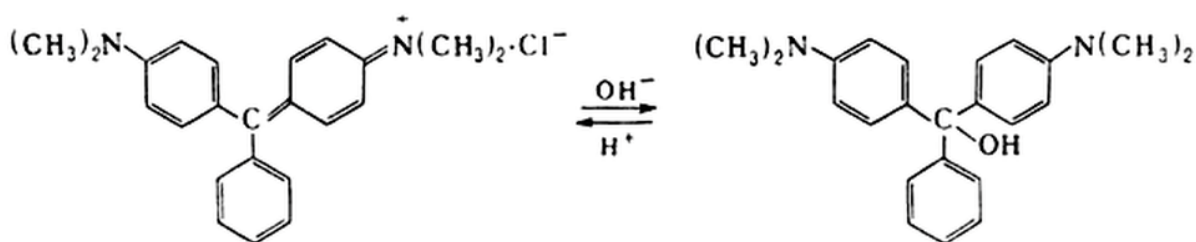


**Рис.3.14.** Диаграмма распределения ионных форм красителя эритрозина E127

1 –  $\text{H}_2\text{R}$ ; 2 –  $\text{HR}^-$ ; 3 –  $\text{R}^{2-}$

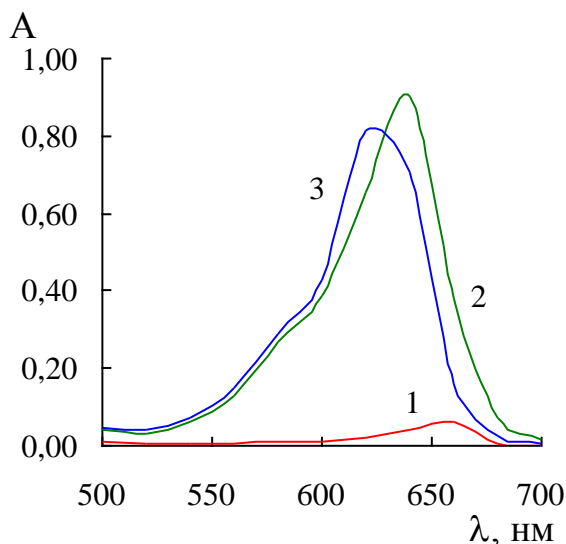
Эритрозин E127 представляет собой динатриевую соль моногидрата 9-(о-карбоксифенил)-6-гидрокси-2,4,5,7-тетраидо-3-изоксанта, поэтому в первую очередь при растворении в воде происходит диссоциация карбоксильной группы. В результате протолиза функциональных групп молекула красителя E127 может существовать в трех равновесных ионных формах (Рис. 3.14.).

Триарилметановые красители, как показано в работах [146 – 148, 191], обратимо переходят в бесцветные карбинольные основания в щелочной среде:

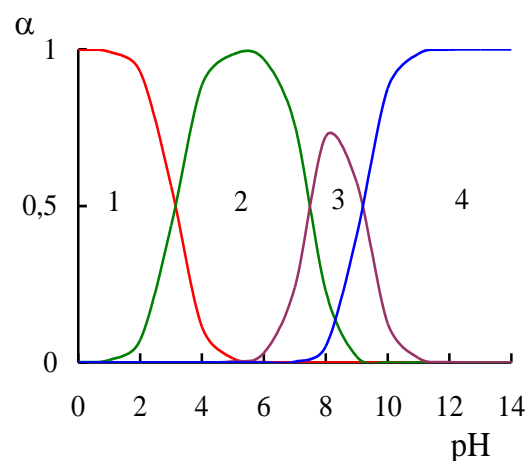


В частности, спектрофотометрический анализ водных растворов красителя E131 в интервале pH 6,5 – 13 показал, что наблюдается смещение полос поглощения в сторону более коротких волн (Рис. 3.15.). Такое смещение полосы поглощения можно объяснить перераспределением электронной плотности при отщеплении протона от гидроксильной группы, которая находится в мета-положении к центральному атому углерода.

При pH < 7, напротив, наблюдается смещение полосы поглощения в сторону более длинных волн из-за протонирования сульфогрупп и увеличения электронной плотности. Диаграммы распределения ионных форм красителя E131 представлены на рисунке 3.16.



**Рис. 3.15.** Спектры поглощения водных растворов красителя синего патентованного V E131 при различных значениях pH  
1 – pH 2,16; 2 – pH 6,31; 3 – pH 13,61

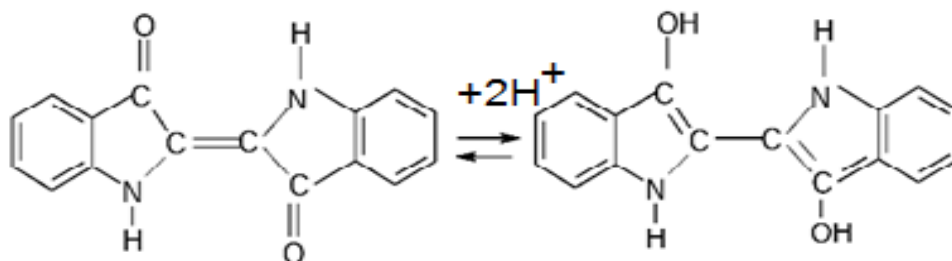


**Рис.3.16.** Диаграмма распределения ионных форм красителя синего патентованного V E131

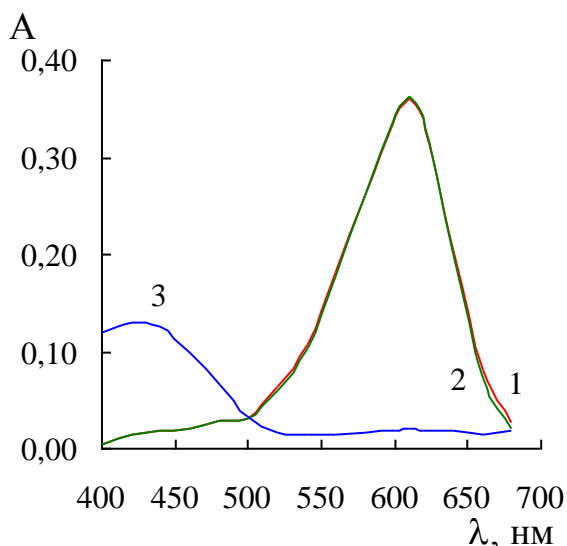
1 –  $H_3R^+$ ; 2 –  $H_2R^+$ ; 3 –  $HR^-$ ; 4 –  $R^{2-}$



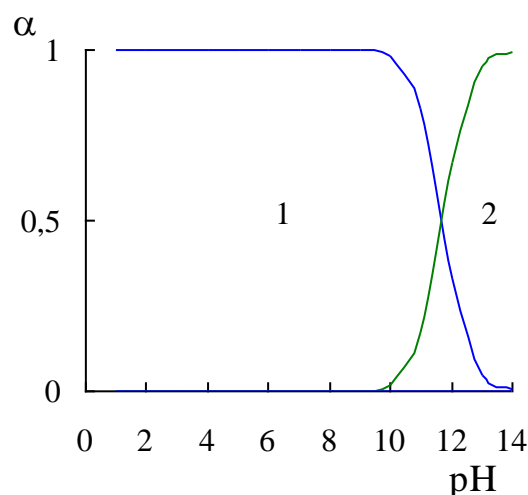
Индигокармин E132 изменяет окраску в щелочной среде (Рис. 3.17.). При рН 6,7 – 8 окраска становится сине-зеленой, при рН 9 – зеленой, а при повышении рН до 10,5 – 12,5 меняется на желтую и образуется семихинон ( $pK_s=13,9$ ) по схеме [141]:



Благодаря наличию кислотных или основных заместителей в составе хромофорной группы индигокармин склонен к галохромии (образованию окрашенных соединений при присоединении протона) и может использоваться как кислотно-основной индикатор ( $pI = 12,69$ ; Табл. 3.2.).



**Рис. 3.17.** Спектры поглощения водных растворов красителя индигокармина E132 при различных значениях рН  
1 – рН 1,78; 2 – рН 6,99; 3 – рН 13,62



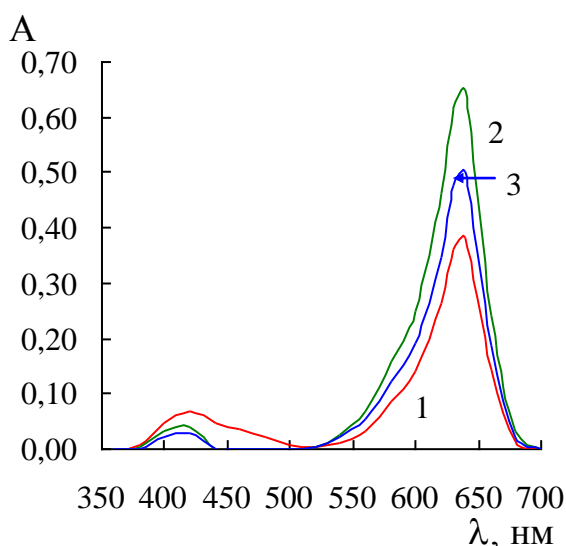
**Рис.3.18.** Диаграмма распределения ионных форм красителя индигокармина E132  
1 –  $H_2R^{2-}$ ; 2 –  $H_4R^{2-}$

Ионизация кислотных сульфогрупп индигокармина в щелочной среде приводит к смещению полосы поглощения в сторону более коротких длин волн (гипсохромному сдвигу). Спектрофотометрический метод не подходит для определения констант диссоциации гидроксильных и сульфогрупп индигокармина, так как они имеют близкие значения (12,1; 12,3; 12,8) [141].

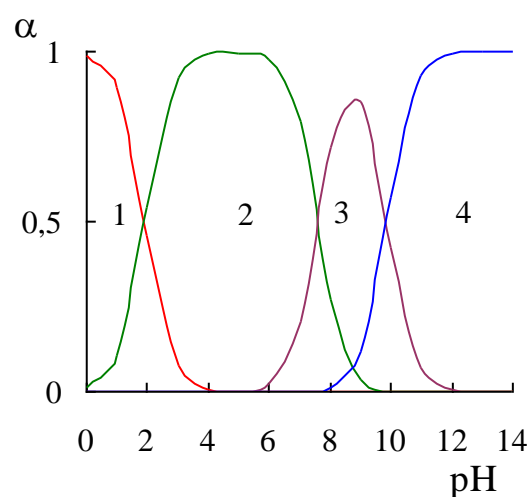
При  $\text{pH} > 10$  индигокармин в водном растворе существует в двух равновесных ионных формах (Рис.3.18.).

Как было установлено, все ионные формы красителя E133 (Рис.3.19.) имеют полосы поглощения при длине волны 640 нм. При переходе от биполярного иона ( $\text{pH} > 2$ ) к аниону наблюдается увеличение интенсивности поглощения – гиперхромный эффект, который связан с нарушением пространственной симметрии молекулы и перераспределением электронной плотности в хиноидном кольце [188].

При увеличении  $\text{pH} > 7$  наблюдается снижение интенсивности поглощения, связанное с диссоциацией сульфогруппы и восстановлением пространственной симметрии молекулы. Диаграммы распределения ионных форм триарилметанового красителя E133 представлены на рисунке 3.20.



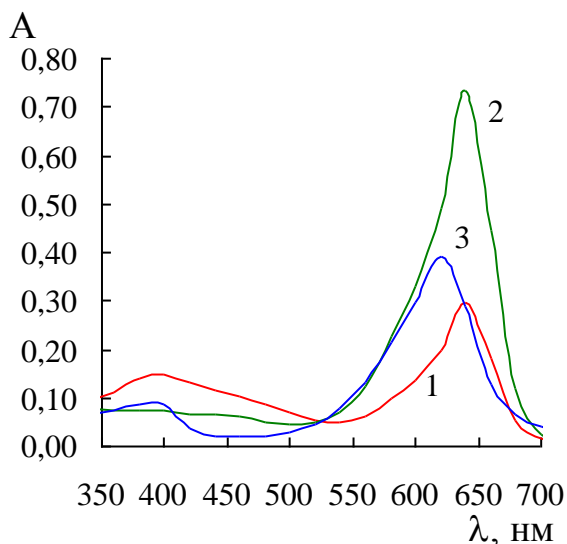
**Рис. 3.19.** Спектры поглощения водных растворов красителя синего блестящего FCF E133 при различных значениях  $\text{pH}$   
1 –  $\text{pH}$  0,97; 2 –  $\text{pH}$  4,86; 3 –  $\text{pH}$  13,01



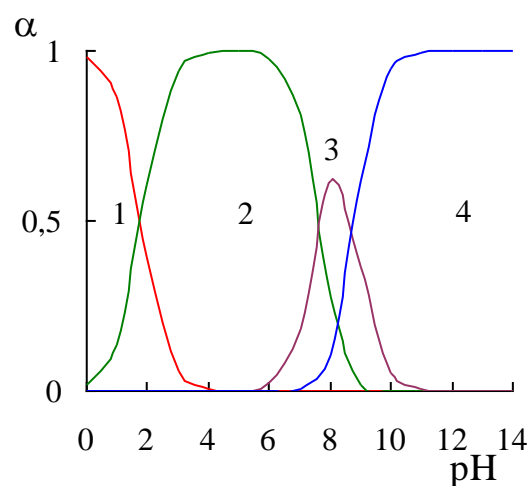
**Рис.3.20.** Диаграмма распределения ионных форм красителя синего блестящего FCF E133  
1 –  $\text{H}_3\text{R}^+$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{R}^{\pm}$ ; 3 –  $\text{HR}^-$ ; 4 –  $\text{R}^{2-}$

Для красителя E142 (Рис.3.21.) в интервале  $\text{pH}$  5 – 13 наблюдается незначительное смещение полосы поглощения в сторону более коротких длин волн, что связано с перераспределением электронной плотности при отщеплении протона от гидроксильной группы, которая находится в орто-положении к центральному атому углерода.

Диаграммы распределения ионных форм красителя E142 представлены на рисунке 3.22. На триарилметановые красители оказывают влияние диэлектрические свойства растворителя и заряд распределен на одном конце молекулы [165].



**Рис. 3.21.** Спектры поглощения водных растворов красителя зеленого S E142 при различных значениях pH  
1 – pH 1,02; 2 – pH 5,45; 3 – pH 12,94



**Рис.3.22.** Диаграмма распределения ионных форм красителя зеленого S E142  
1 –  $H_3R^+$ ; 2 –  $H_2R^+$ ; 3 –  $HR^-$ ; 4 –  $R^{2-}$

Авторы [144] с помощью программы ACD Labs рассчитали рК красителей E102, E110, E124, которые не согласуются с результатами, представленными в данной работе, что связано с влиянием растворителя на хромофорные группы. В тоже время, рассчитанные величины рК для красителя E110 хорошо коррелируют с данными в работе [145].

Таким образом, все изученные синтетические красители в широкой области pH существуют в анионной форме. В зависимости от pH красители находятся в водном растворе в виде биполярных ионов или 1 – 4-х зарядных анионов. На сорбцию синтетических красителей сильно влияет кислотность среды, что отражается не только на состоянии красителя в растворе, но и на заряд на поверхности сорбента.

### 3.2. Твердофазная экстракция синтетических красителей из водных растворов

Одной из задач работы было установление особенностей сорбции красителей при различных рН и выбор условий для извлечения синтетических красителей из безалкогольных напитков. Для этого использовали  $\gamma$ -оксид алюминия, который представляет собой полярный адсорбент с гетерогенной поверхностью, имеющий активные центры (бренstedовские кислотные и основные, льюисовские кислотные).

Различные механизмы взаимодействия поверхности оксида алюминия с разными классами соединений связаны с наличием этих центров (Рис.3.23.). Заметно выраженными протоноакцепторными свойствами обладают гидроксильные группы (бренstedовские кислотные центры) на поверхности оксида алюминия [192, 193].

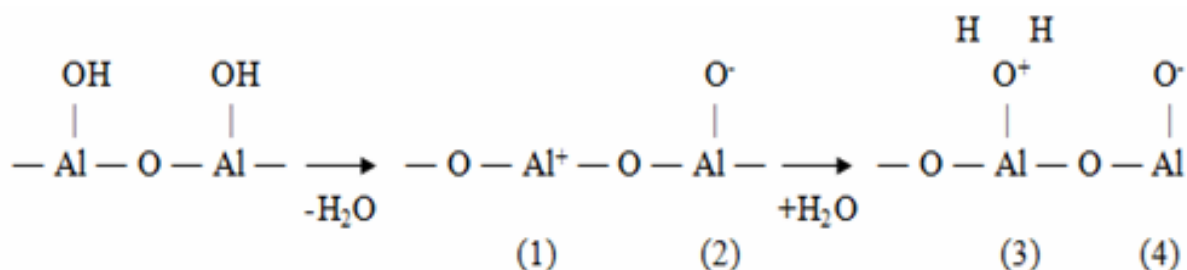


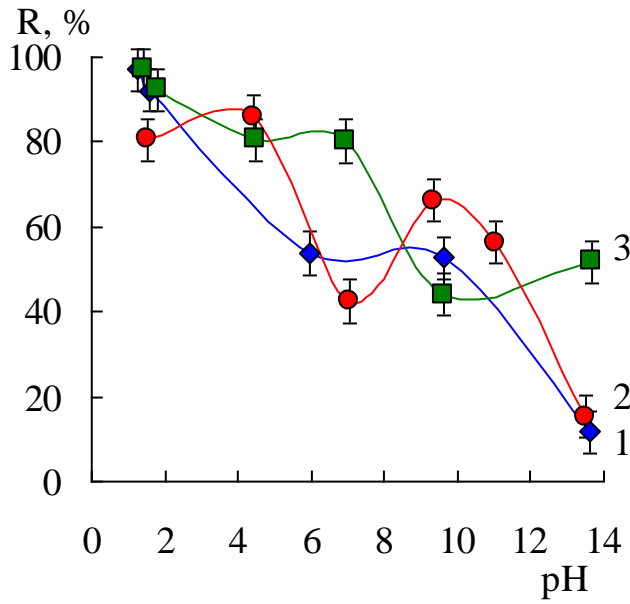
Рис. 3.23. Схема поверхности оксида алюминия

1 – льюисовский кислотный центр; 2, 4 – основные центры;

3 – бренstedовский кислотный центр [194]

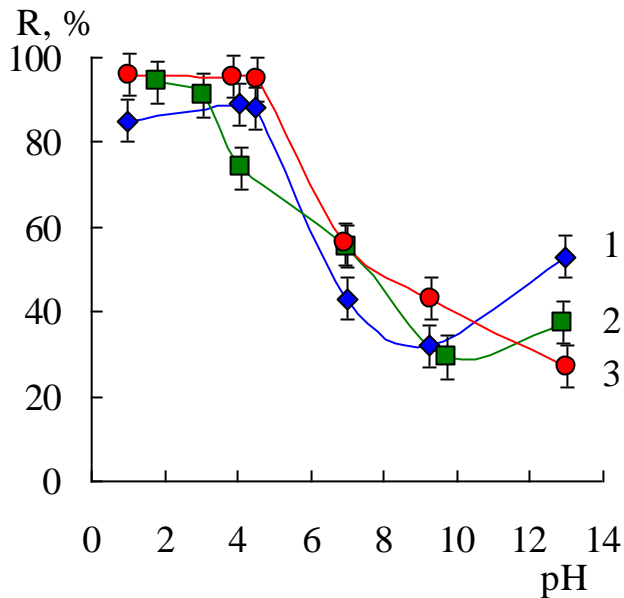
На сорбцию синтетических красителей на поверхности оксида алюминия оказывает влияние изменение рН среды. При уменьшении рН увеличивается число бренstedовских кислотных центров поверхности, что приводит к росту общего положительного заряда [192, 193].

В результате твердофазной экстракции синтетических красителей было установлено, что при рН 2,0 – 4,0 степень извлечения  $R$  максимальна (Рис. 3.24. – 3.26.) и достигает более 92% (Табл.3.3.). Затем, с ростом рН до 8,0 наблюдается уменьшение  $R$ .



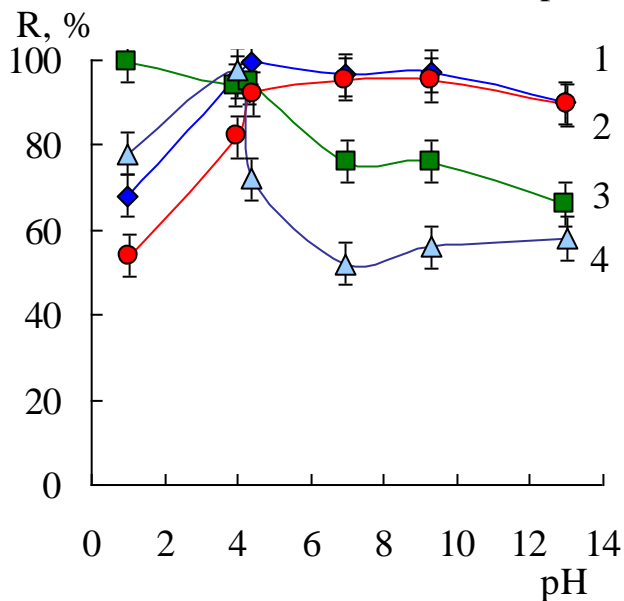
**Рис. 3.24.** Зависимость степени извлечения азокрасителей оксидом алюминия от рН

1 – тартазин E102;  
2 – желтый «солнечный закат» E110;  
3 – азорубин E122



**Рис. 3.25.** Зависимость степени извлечения красителей оксидом алюминия от рН

1 – амарант E123;  
2 – индигокармин E132;  
3 – понсо 4R E124



**Рис. 3.26.** Зависимость степени извлечения красителей оксидом алюминия от рН

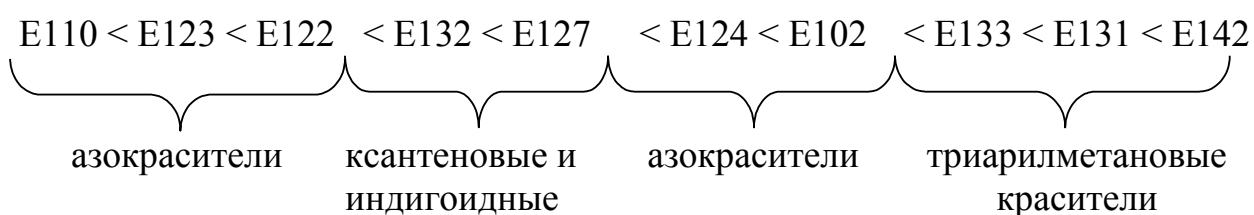
1 – синий патентованный V E131;  
2 – эритрозин E127;  
3 – зеленый S E142;  
4 – синий блестящий FCF E133

**Таблица. 3.3.** Степени извлечения (R%) и коэффициенты распределения (D) красителей на сорбенте  $\gamma$  - оксиде алюминия

Краситель	pH	R,%	D, дм <sup>3</sup> /г	Краситель	pH	R,%	D, дм <sup>3</sup> /г
E102	1,27	97,1	0,048	E127	6,97	95,4	0,030
E110	4,43	86,0	0,009	E131	4,38	99,4	0,237
E122	1,78	92,3	0,017	E132	1,78	94,2	0,023
E123	4,04	89,0	0,012	E133	3,99	97,6	0,058
E124	1,02	95,9	0,033	E142	0,98	99,6	0,356

При pH 2 – 4 большинство красителей находится в анионной форме (Рис.3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.14, 3.18). Поверхность оксида алюминия в кислых средах положительно заряжена, поэтому сорбция идет за счет электростатических взаимодействий анионных форм соединений с поверхностью сорбента. При pH > 7 поверхность сорбента приобретает отрицательный заряд, который делает сорбцию отрицательно заряженных форм красителей затруднительной [98].

Из данных, представленных в таблице 3.3. видно, что эффективность извлечения красителей из растворов оксидом алюминия отличается для различных классов красителей и возрастает в ряду:



При сорбции азокрасителей из кислой среды (pH 2 – 4) на оксиде алюминия степень извлечения, по-видимому, коррелирует с числом ионизированных групп в молекуле красителя (сульфо-, карбокси-). Степень сорбции зависит от количества сульфогрупп в молекуле азокрасителя, их местоположения в бензольном кольце, симметрии молекулы красителя. Уменьшение степени извлечения азокрасителей может быть связано с изменением заряда ионных форм красителей.

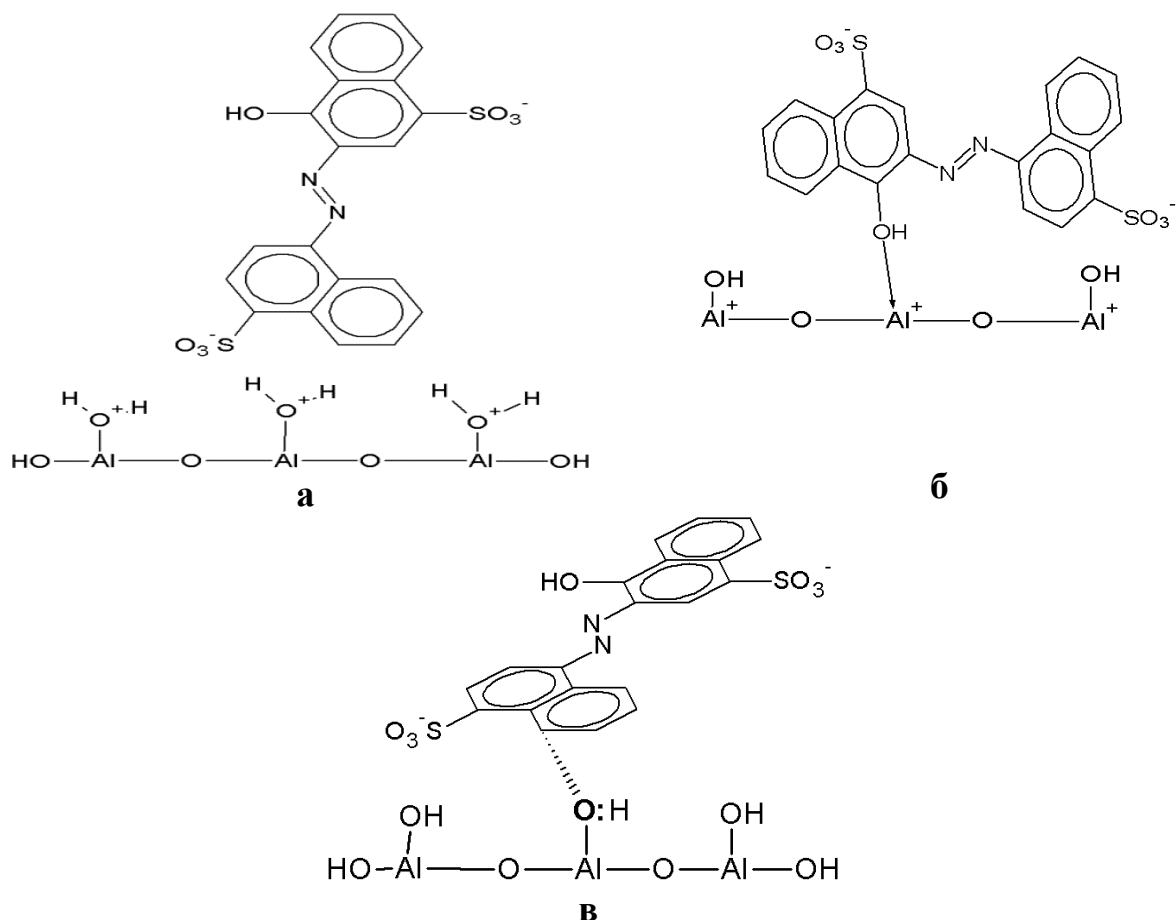
Методом ИК-спектроскопии установлено, что, в результате сорбции красителя, его характеристические полосы исчезают. Это позволяет предположить механизм адсорбции, который состоит из двух основных стадий: электростатического притяжения аниона и образования адсорбционной связи (Рис. 1 – 4, Табл.3. Приложения). Сульфогруппы азокрасителя взаимодействуют с брэнстедовскими кислотными центрами поверхности оксида алюминия ( $1508 - 1566 \text{ см}^{-1}$ ), ОН-группы с льюисовскими кислотными центрами ( $1421 - 1473 \text{ см}^{-1}$ ), а взаимодействие сопряженной  $\pi$ -системы красителя происходит с основными центрами ( $1329 - 1381 \text{ см}^{-1}$ ) [193].

Полученные данные позволяют предположить, что сорбция на оксиде алюминия осуществляется преимущественно за счет электростатического взаимодействия положительно заряженной поверхности сорбента с анионными формами азокрасителей. Возможны специфические взаимодействия сопряженной  $\pi$ -системы красителей и гидроксильных групп поверхности, а также взаимодействия ОН-групп с ионами  $\text{Al}^{3+}$  по механизму комплексообразования (Рис. 3.27.). Для азокрасителей, имеющих в своей структуре конденсированные бензольные кольца (E122, E123, E124), помимо электростатических возможны и гидрофобные взаимодействия, к которым в наибольшей степени способны молекулы красителя E124, имеющие в своей структуре два конденсированных бензольных кольца.

Степень извлечения триарилметановых красителей при рН 2 – 4 зависит от наличия ионизированных сульфогрупп, количества бензольных колец. Максимальная степень извлечения триарилметановых красителей наблюдается при рН 4, когда красители в растворе присутствуют преимущественно в форме биполярных ионов. В этом случае сорбция осуществляется за счет электростатических взаимодействий биполярных ионов с положительно заряженной поверхностью оксида алюминия (Рис. 3.28.).

Анализ ИК-спектра красителя E131 (Рис. 3. Приложения) показал наличие непрерывной области поглощения в диапазоне частот  $950 - 2300 \text{ см}^{-1}$ ,

что свидетельствует о сильном взаимодействии функциональных групп красителя с поверхностью оксида алюминия.

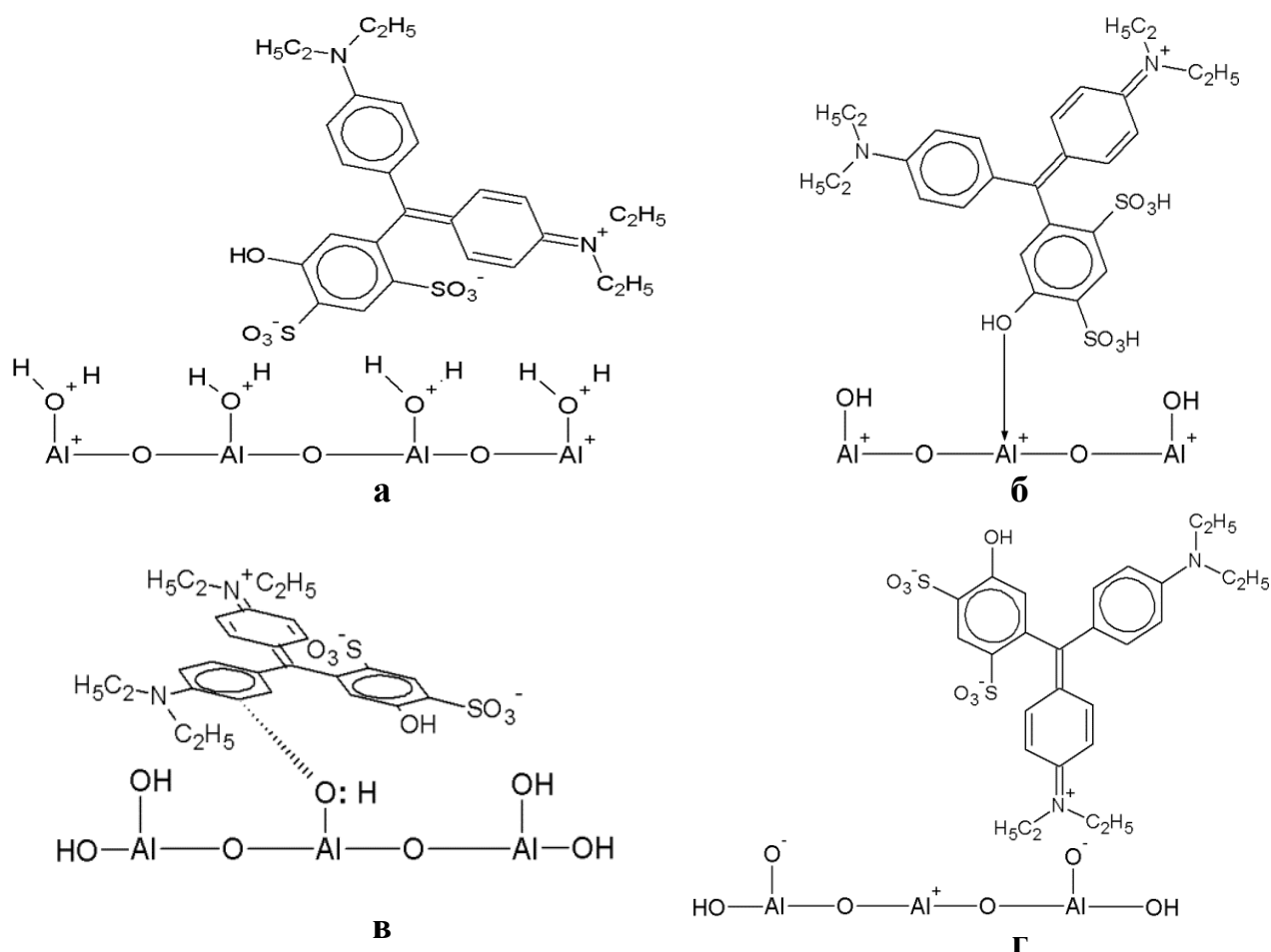


**Рис. 3.27.** Схема сорбционных процессов, протекающих на поверхности оксида алюминия на примере азорубина E122

а – электростатические взаимодействия с кислотными центрами поверхности; б – образование координационной связи; в – взаимодействия сопряженной  $\pi$ -системы красителя и гидроксильных групп поверхности

Таким образом, сорбция триарилметановых красителей оксидом алюминия осуществляется за счет электростатических взаимодействий между положительно заряженной поверхностью оксида алюминия и биполярными ионами красителей (бренстедовские кислотные центры  $1508 - 1566 \text{ см}^{-1}$ ), специфических взаимодействий сопряженной  $\pi$ -системы красителей и гидроксильных групп поверхности (основными центрами  $1329 - 1381 \text{ см}^{-1}$ ), взаимодействия  $\text{OH}$ -групп с ионами  $\text{Al}^{3+}$  по механизму комплексообразования ( $557 \text{ см}^{-1}$ ), а также взаимодействия четвертичного азота с основными центрами (Рис. 3.28.).





**Рис. 3.28.** Схема сорбционных процессов, протекающих на поверхности оксида алюминия на примере синего патентованного V E131

а – электростатические взаимодействия с кислотными центрами поверхности; б – образование координационной связи; в – взаимодействия сопряженной  $\pi$ -системы красителя и гидроксильных групп поверхности; г – электростатические взаимодействия с основными центрами поверхности

Сорбция на оксиде алюминия при  $\text{pH} < 4$  для красителей E127 и E132 осуществляется преимущественно за счет электростатического взаимодействия положительно заряженной поверхности сорбента с анионными формами красителей (бренстедовские кислотные центры 1508 – 1566  $\text{cm}^{-1}$ ) (Рис. 2, 4. Приложения).

При сравнении степеней извлечения красителей при различных  $\text{pH}$  было установлено, что эффективность сорбции красителей максимальна при  $\text{pH} 2 - 4$ . На основании полученных данных твердофазную экстракцию красителей из напитков проводили при  $\text{pH} 2$ .

### 3.3. Свойства полиимидов с молекулярными отпечатками красителей и их полимеров сравнения

В настоящее время одним из направлений аналитической химии является создание селективных покрытий с заранее заданными свойствами для модифицированных пьезосенсоров. Одними из перспективных являются полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимидов.

Исследование полученных в работе ПМО и полимеров без молекулы темплата (ПС) проводили методом ИК-спектроскопии (ИК-спектры полимеров представлены на Рис. 5 – 16 Приложения). Характеристические частоты колебаний групп атомов для полимерных пленок представлены в Таблицах 4 – 9 Приложения.

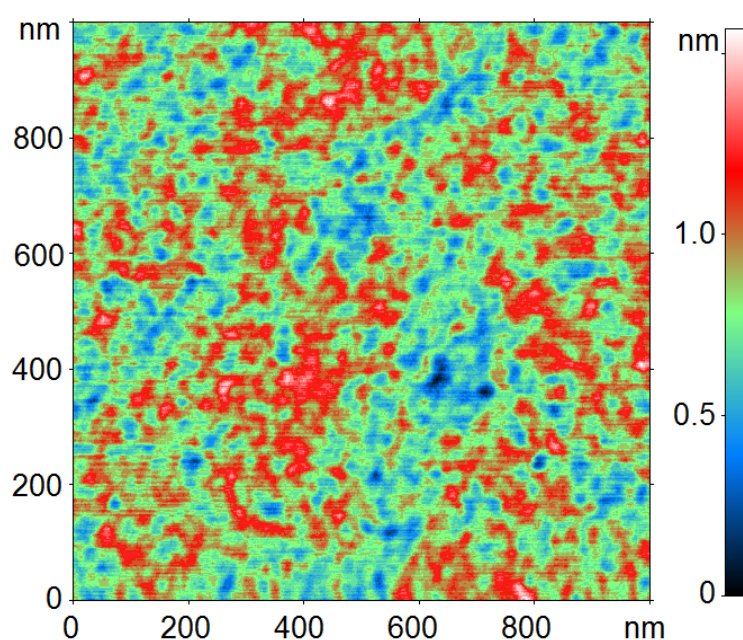
Анализ ИК-спектров полимеров показывает, что наличие водородных связей между карбоксильными группами и иминогруппами в имидогруппировках приводит к появлению минимума  $2361\text{ см}^{-1}$ , относящегося к колебаниям ассоциированных  $-\text{COOH}$  групп. Отсутствие минимума  $2360\text{ см}^{-1}$  у полимеров с молекулярными отпечатками красителей E123, E132, E142 объясняется сокращением количества связей  $\text{COO}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH} <$  и образованием ассоциатов иминогруппа–карбоксильная группа в результате донорно-акцепторного взаимодействия внутри имидогруппировок ( $1390 - 1360\text{ см}^{-1}$ ) [195].

Минимумы  $1790 - 1740\text{ см}^{-1}$  и  $1730 - 1690\text{ см}^{-1}$  (асимметричные и симметричные валентные колебания  $>\text{CO}$  в имидах),  $1390 - 1360\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}-\text{N}$  полиимидов) соответствуют наличию имидных циклов. Появление полос поглощения в диапазоне колебания бензольного кольца  $900 - 690\text{ см}^{-1}$ ,  $1250 - 950\text{ см}^{-1}$ ,  $1530 - 1475\text{ см}^{-1}$  характерно для данных полимерных структур [169]. Для полимера на основе полиимида характерны полосы, соответствующие неплоским ( $995 - 890\text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостным ( $750 - 650\text{ см}^{-1}$ ) деформационным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$  связи, валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  ( $1320 - 1210\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$  ( $1270 - 1230\text{ см}^{-1}$ ) [169, 170].

Так как полимеры с молекулярными отпечатками красителей получены при температуре 453 К, то в результате термообработки происходит гидрофобизация полимера, о чем свидетельствует непрерывное поглощение в области  $3400 - 3000 \text{ см}^{-1}$  [160]. Это связано с процессом образования имидогруппировок ( $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$ ). Появление минимумов в области  $2359 - 2365 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O} \dots \text{O}=\text{C}<$  в карбоксильных и карбонильных группах) связано с образованием межмолекулярных водородных связей из-за частичной дегидратации.

Структурно-групповой анализ спектров полиимидных пленок показал отсутствие значительных изменений в ИК-спектрах ПМО и исходного полиимида, а также небольшое усиление интенсивности характеристических полос пропускания для полимеров с молекулами красителей.

Методом сканирующей силовой микроскопии (ССМ) исследовали морфологию поверхности пленок полимеров. Полиимидная пленка без добавления красителя имеет гетерогенную поверхность с перепадом высот  $0,5 - 1,5 \text{ нм}$  и содержит  $69,9 \%$  пор радиусом свыше  $10 \text{ нм}$  (Рис. 3.29.).



File: PI\_h.spm  
Image data: Height

**Рис. 3.29.** ССМ-изображение поверхности пленки на основе полиимида (ПС)

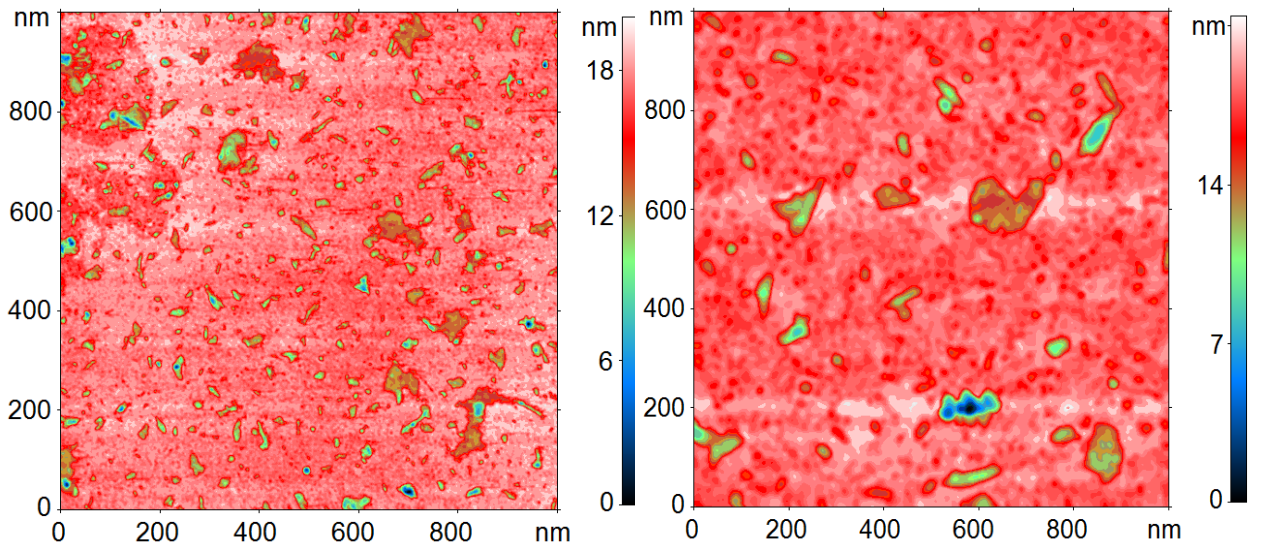
Для пленок полимеров с молекулярным отпечатком красителя характерна наибольшая шероховатость поверхности (Табл. 3.4.). В результате сорбции молекул красителя поверхность полимерных пленок изменяется и

получается сложная картина. Размеры неровностей зависят от размера молекулы красителя, а также от их ориентации на поверхности полимера.

**Таблица 3.4.** Параметры шероховатости поверхности

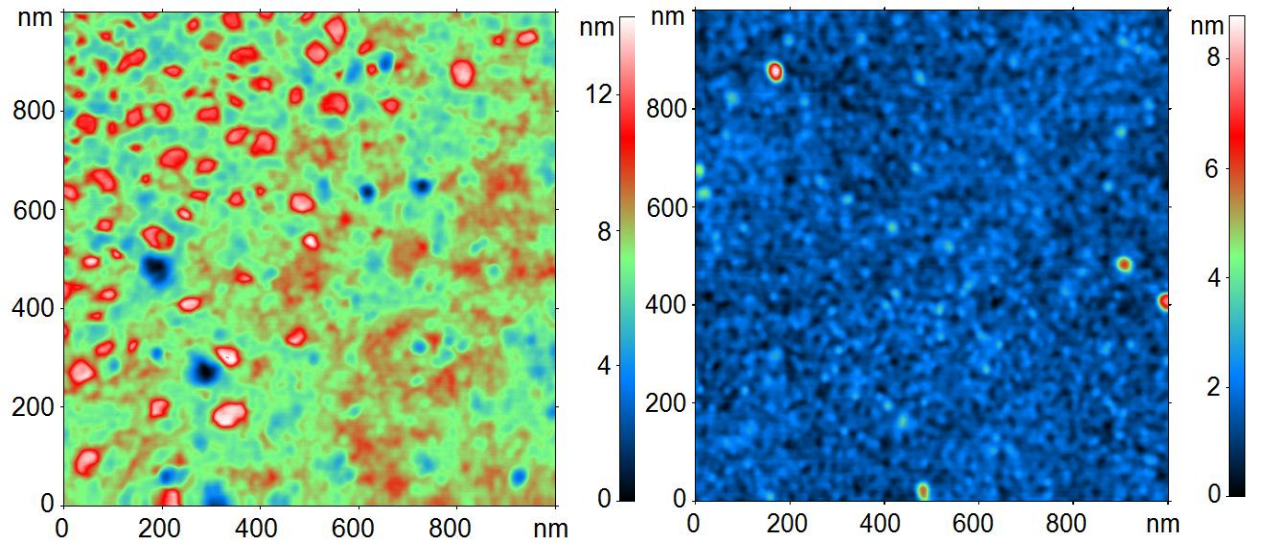
Пленка	Наибольшая высота рельефа $S_{max}$ , нм	Среднеарифметическое отклонение рельефа $S_a$ , нм	Высота неровностей рельефа по 10 точкам $S_z$ , нм
ПАК	1,48	0,13	0,16
ПМО-Е102	9,69	1,49	1,91
ПМО-Е110	20,59	1,58	2,05
ПМО-Е122	13,43	0,80	1,16
ПМО-Е123	3,50	0,53	0,68
ПМО-Е124	12,30	0,66	0,93
ПМО-Е127	5,52	0,44	0,61
ПМО-Е131	10,96	1,06	1,29
ПМО-Е132	2,65	0,45	0,56
ПМО-Е133	9,02	1,25	1,67
ПМО-Е142	4,52	0,59	0,74

На рисунке 3.30 представлены изображения поверхности пленок с молекулярными отпечатками азокрасителей. Как видно из изображений, пленка с молекулярным отпечатком Е123 (Рис. 3.30 г.) обладает более гомогенной, чем полимер сравнения, поверхностью с незначительным количеством уплотнений, перепад высот составляет 8 нм. У остальных пленок с отпечатками азокрасителей перепад высот составляет 12 – 16 нм. В процессе синтеза полимеров с молекулярными отпечатками азокрасителей происходит перестройка их структуры: уменьшение количества микропор у полимеров с отпечатком Е102, Е110, Е123 и увеличение количества мезо- и макропор (Табл. 3.5.). У полимеров с отпечатками Е123 и Е124 количество микро- и мезопор не изменяется, происходит увеличение макропор. После удаления красителя в полимере остаются полости (Рис. 3.30 – 3.32.), комплементарные по форме, размеру и расположению функциональных групп молекул темплата [122].



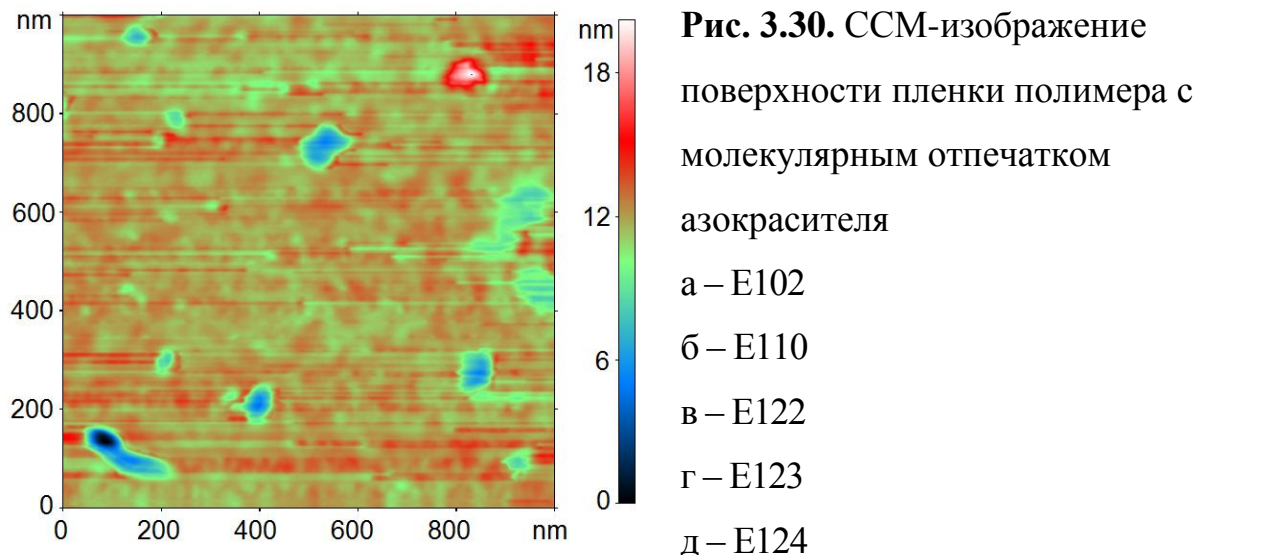
а

б



в

г



д

**Рис. 3.30.** ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком азокрасителя

а – E102

б – E110

в – E122

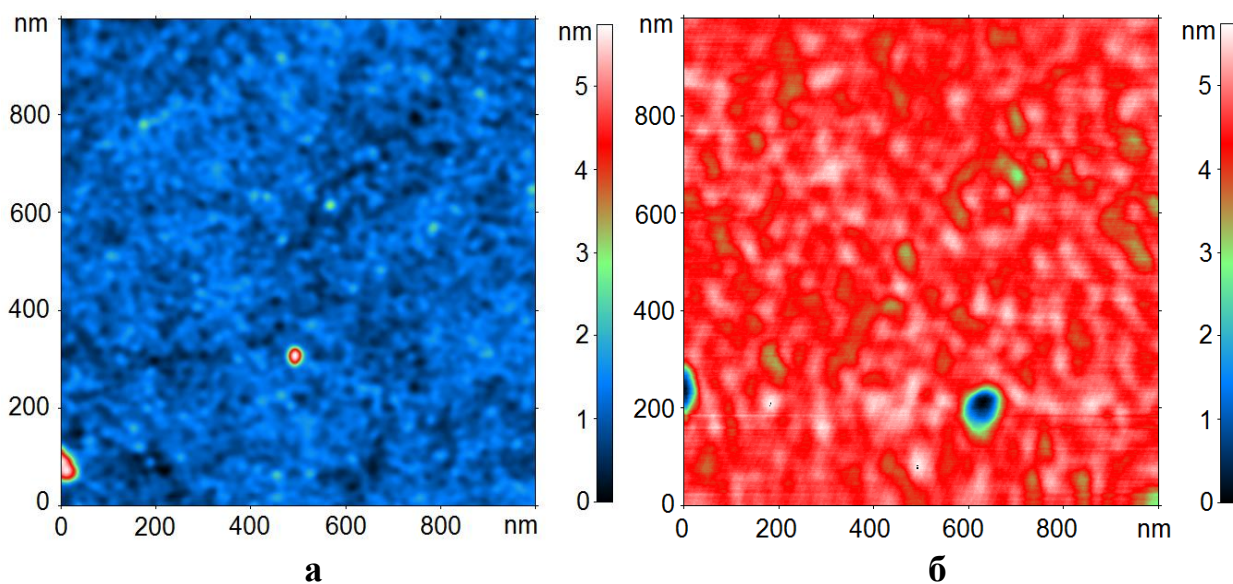
г – E123

д – E124

**Таблица 3.5.** Содержание пор (%) в синтезированных полимерных пленках

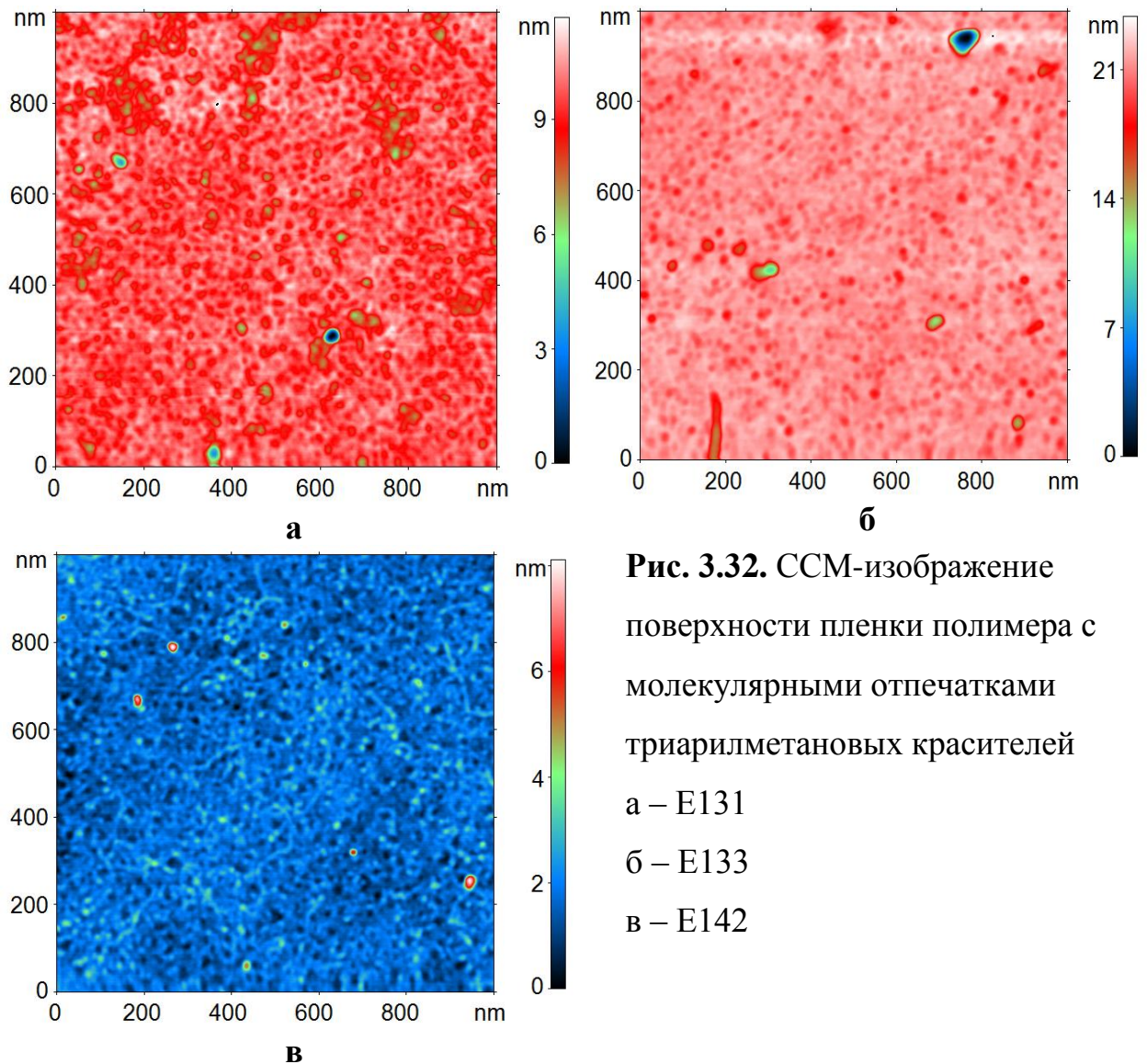
Классификация пор r, нм		ПАК	ПМО-Е102	ПМО-Е110	ПМО-Е122	ПМО-Е123
		п, %	п, %	п, %	п, %	п, %
ультра-	1-10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
микро-	10-25	69,9	11,6	46,7	44,0	64,7
мезо-	25-50	26,6	48,8	40,0	48,5	25,9
макро-	>50	3,5	39,7	13,3	7,5	9,5
Классификация пор r, нм		ПМО-Е124	ПМО-Е127	ПМО-Е131	ПМО-Е133	ПМО-Е142
		п, %	п, %	п, %	п, %	п, %
ультра-	1-10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
микро-	10-25	68,6	76,2	87,9	78,0	95,4
мезо-	25-50	17,1	22,9	12,1	20,6	4,6
макро-	>50	14,3	1,0	0,0	1,4	0,0

На рисунке 3.31 представлены изображения поверхностей пленок полимеров с молекулярными отпечатками ксантенового и индигоидного красителей. Как видно из изображений, пленки с ПМО-Е127 (Рис. 3.31 а) и ПМО-Е132 имеют незначительное количество дефектов полимерной цепи, перепад высот составляет 3 – 4 нм. После удаления шаблона в пленках ПМО преобладают микропоры.



**Рис. 3.31.** ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком красителя: а – Е127; б – Е132

Морфология поверхностей пленок полимеров с молекулярными отпечатками триарилметановых красителей однородная с незначительным перепадом высот 4 – 7 нм (Рис. 3.32.). Эти полимеры содержат преимущественно микропоры, при этом у ПМО установлено большее количество пор, чем у исходного полимера (ПС) (Табл.3.5.). Отсутствие на поверхности ПМО глобул и агломератов свидетельствует о практически полном удалении в процессе экстракции адсорбированных молекул красителя.



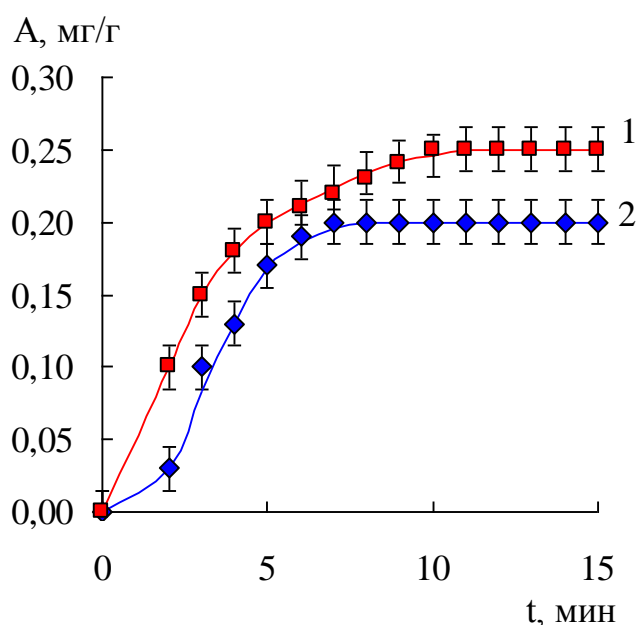
**Рис. 3.32.** ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярными отпечатками триарилметановых красителей  
 а – E131  
 б – E133  
 в – E142

Анализ ССМ-изображений пленок полимеров с молекулярными отпечатками красителей показал, что в результате перестройки структуры полимеров происходит перераспределение количества пор в полимерных пленках, изменение их размеров и увеличение доли микро- и мезопор.

### 3.4. Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками

Одним из этапов исследования свойств полимеров с молекулярными отпечатками была оценка способности ПМО и полимеров сравнения сорбировать синтетические красители из жидкостей.

Время установления сорбционного равновесия для красителей E102 (Рис.3.33.), E110, E124, E127, E131, E133, E142 составляет 10 – 15 мин, а для красителей E122, E123, E132 – 30 мин.



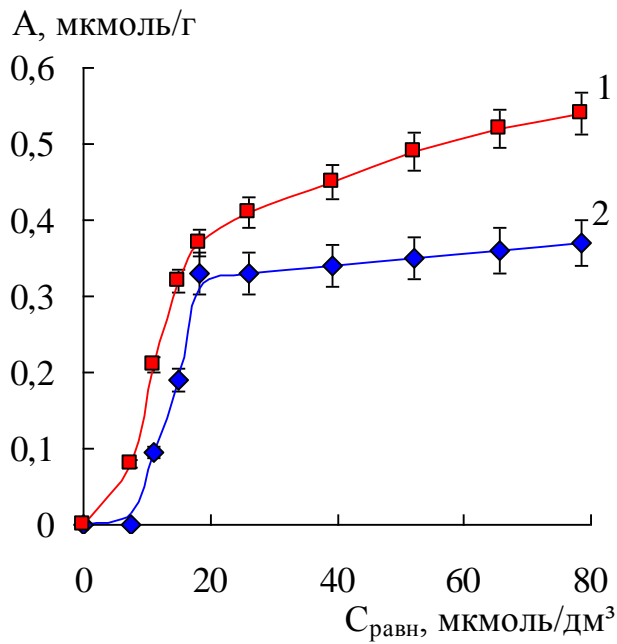
**Рис. 3.33.** Кинетика сорбции красителя E102 (pH=5,96)

1 – ПМО-E102;  
2 – ПС

На рисунках 3.34 – 3.37, 3.39, 3.40, 3.42 представлены изотермы сорбции красителей полимерами с молекулярными отпечатками на основе полиимида и полимером сравнения.

Вид изотермы сорбции азокрасителей E102 (Рис.3.34.), E110 (Рис.3.35.) и E123 (Рис.3.36.) соответствует S – типу изотермы мономолекулярной адсорбции микропористыми сорбентами и описывается уравнением Ленгмюра. Изотермы Ленгмюра характеризуются вогнутой линией относительно оси концентрации из-за слабого взаимодействия между молекулами растворителя и красителя [196].

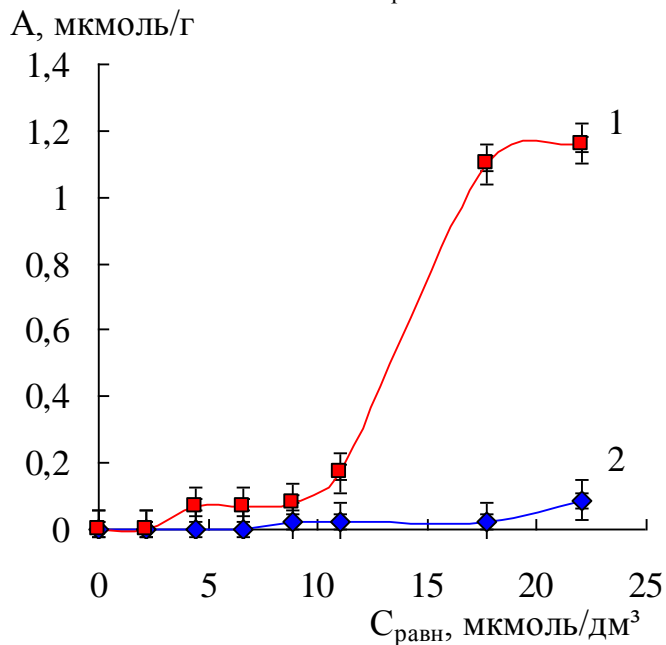




**Рис. 3.34.** Изотерма сорбции красителя тартразина (E102) (pH=5,96)

1 – ПМО-E102;

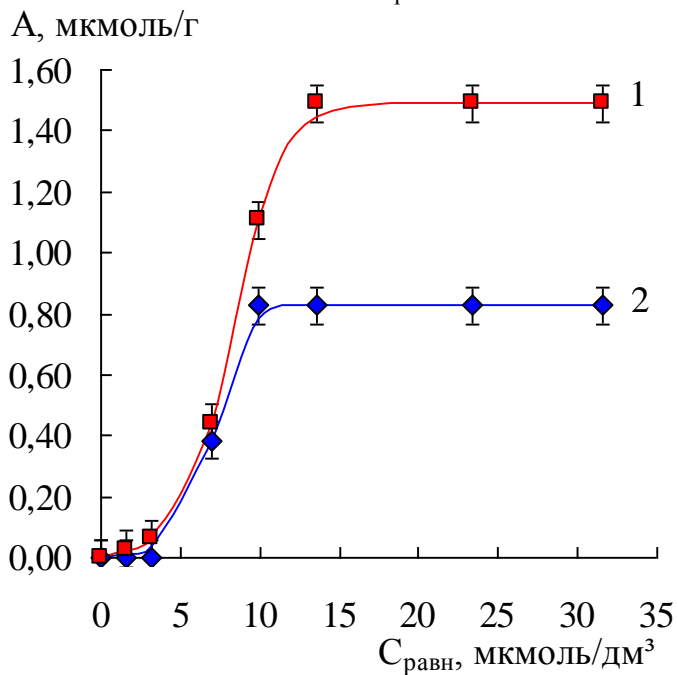
2 – ПС



**Рис. 3.35.** Изотерма сорбции красителя желтого «Солнечный закат» (E110) (pH=7,08)

1 – ПМО-E110;

2 – ПС

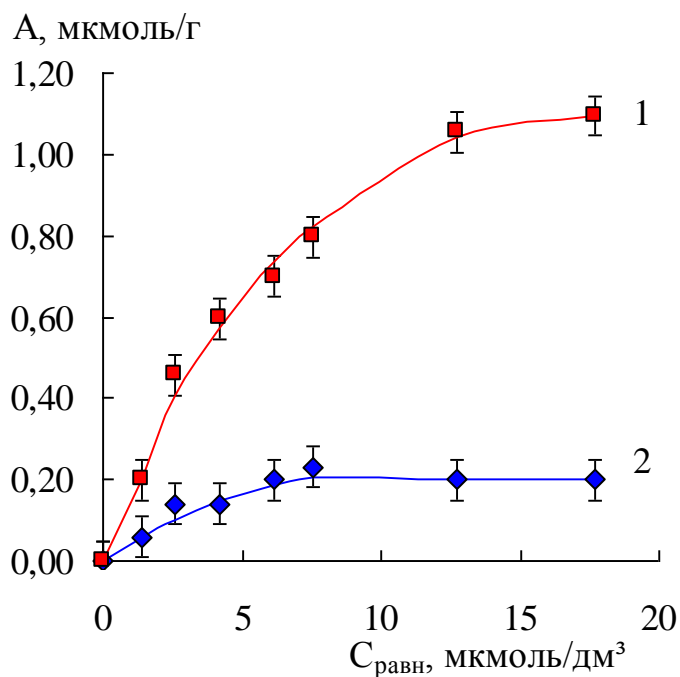


**Рис. 3.36.** Изотерма сорбции красителя амаранта (E123) (Время установления равновесия 30 мин), (pH=7,07)

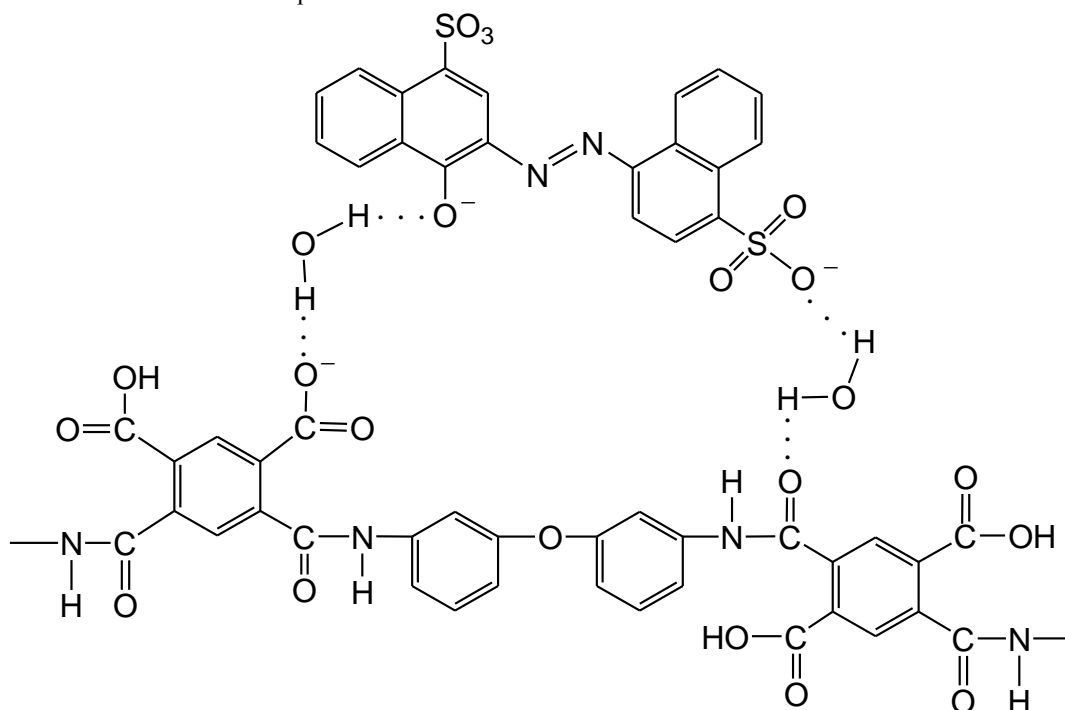
1 – ПМО-E123;

2 – ПС

Вид изотермы сорбции красителя E122 полимером с молекулярным отпечатком (Рис.3.37.) характерен для микропористых сорбентов и относится к L – типу. Сорбция осуществляется преимущественно за счет образования водородных связей между сульфо-, гидроксогруппой красителя и карбокси-группой ПМО через гидрато-разделенную пару (Рис. 3.38.), что подтверждается наличием в ИК-спектрах характеристических частот для  $\text{COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  ( $2359 - 2366 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{SO}_3^- \dots \text{H}_2\text{O}$  ( $1010 - 1040 \text{ см}^{-1}$ ) (Рис. 7 Приложения).

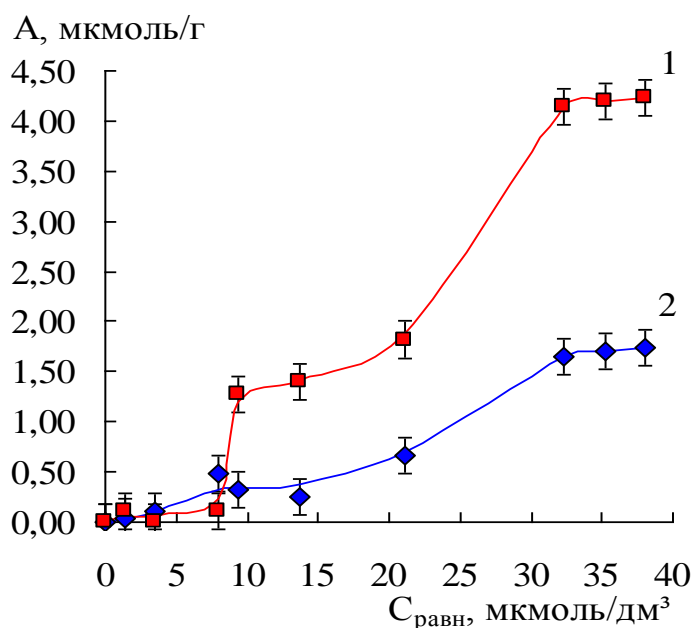


**Рис.3.37.** Изотерма сорбции красителя азорубина (E122) (Время установления равновесия 30 мин), (pH=5,56)  
1 – ПМО-E122;  
2 – ПС



**Рис. 3.38.** Схема образования водородных связей молекул азорубина E122 и полиимида

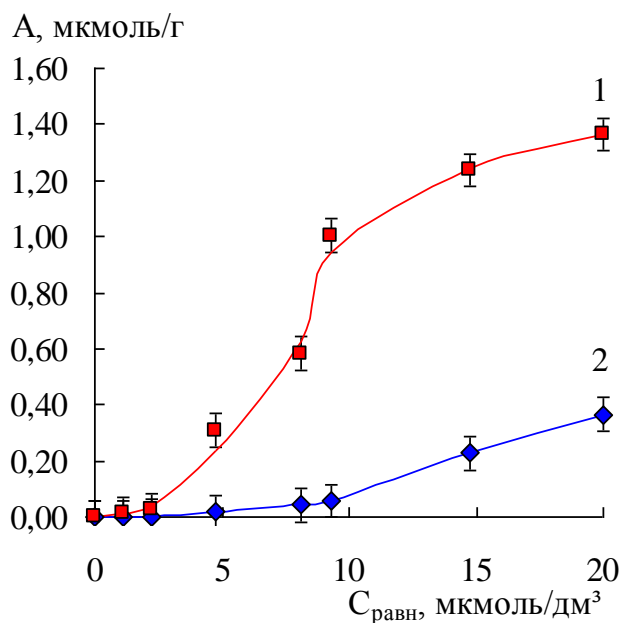
Для красителя E124 (Рис.3.39.) характерно наличие слабой сорбции полимерами в области низких концентраций, поскольку взаимодействия адсорбат–адсорбент ослабляются взаимодействиями адсорбат–растворитель и образованием гидратных оболочек у ионных форм красителей. При увеличении концентрации красителей сорбция их на поверхности ПМО резко усиливается и описывается S–образной изотермой, что, вероятно, связано с образованием ассоциатов из молекул красителя в виде кластеров или цепей на поверхности сорбента [197].



**Рис. 3.39.** Изотерма сорбции красителя понсо 4 R (E124) (pH=6,85)  
1 – ПМО-E124;  
2 – ПС

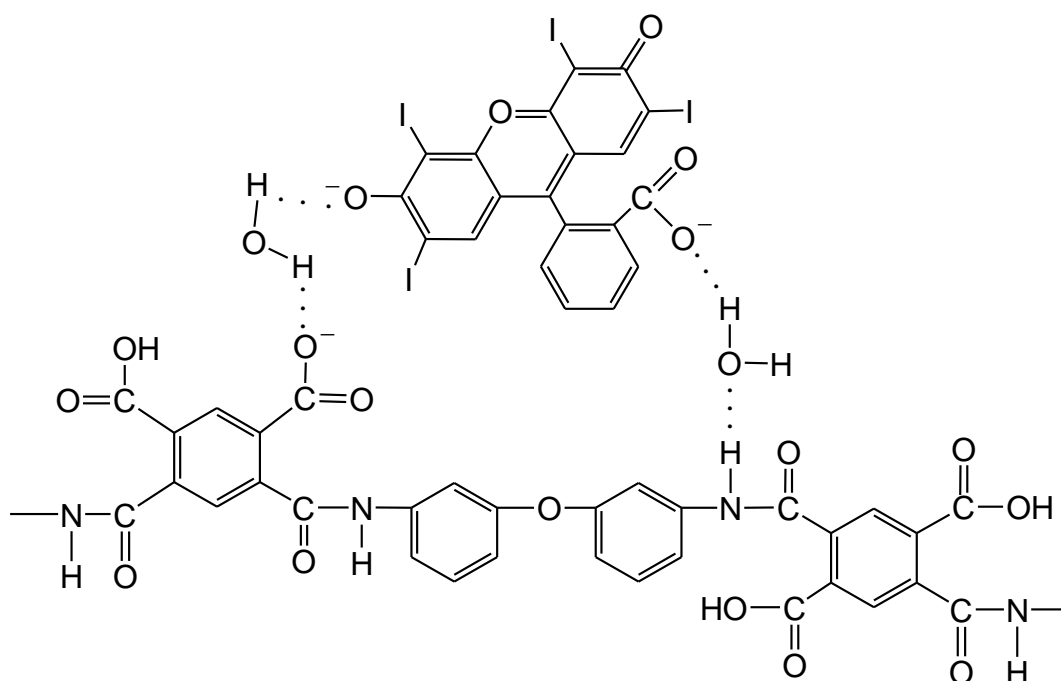
Для красителя эритрозина E127 (Рис. 3.40.) вид изотермы сорбции относится к изотермам S-типа. Параллельная ориентация молекул красителя E127 приводит к занятию активных центров полимера при малых концентрациях [197]. Из-за слабого взаимодействия между молекулами растворителя и красителя изотерма Ленгмюра характеризуется вогнутой линией относительно оси концентрации.

Сорбция эритрозина E127 (Рис. 3.41.) может происходить за счет образования водородной связи между гидроксо- и карбоксильной группой красителя и карбокси- или иминогруппой полимера через молекулы воды ( $2364\text{ см}^{-1}\text{ COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  ;  $1373\text{ см}^{-1} = \text{NH} \dots \text{H}_2\text{O}$ ) (Рис. 10 Приложения), а также специфических взаимодействий сопряженной  $\pi$ -системы красителя и гидроксильных групп поверхности.



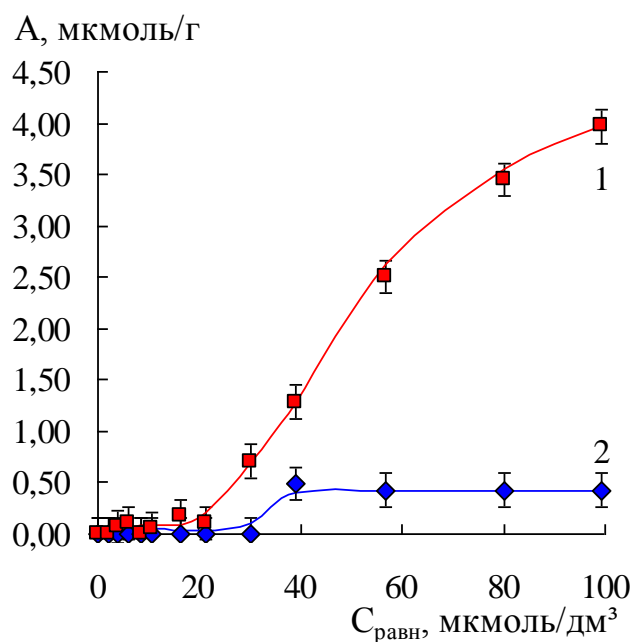
**Рис.3.40.** Изотерма сорбции красителя эритрозина (E127) (pH=6,90)

1 – ПМО-E127;  
2 – ПС



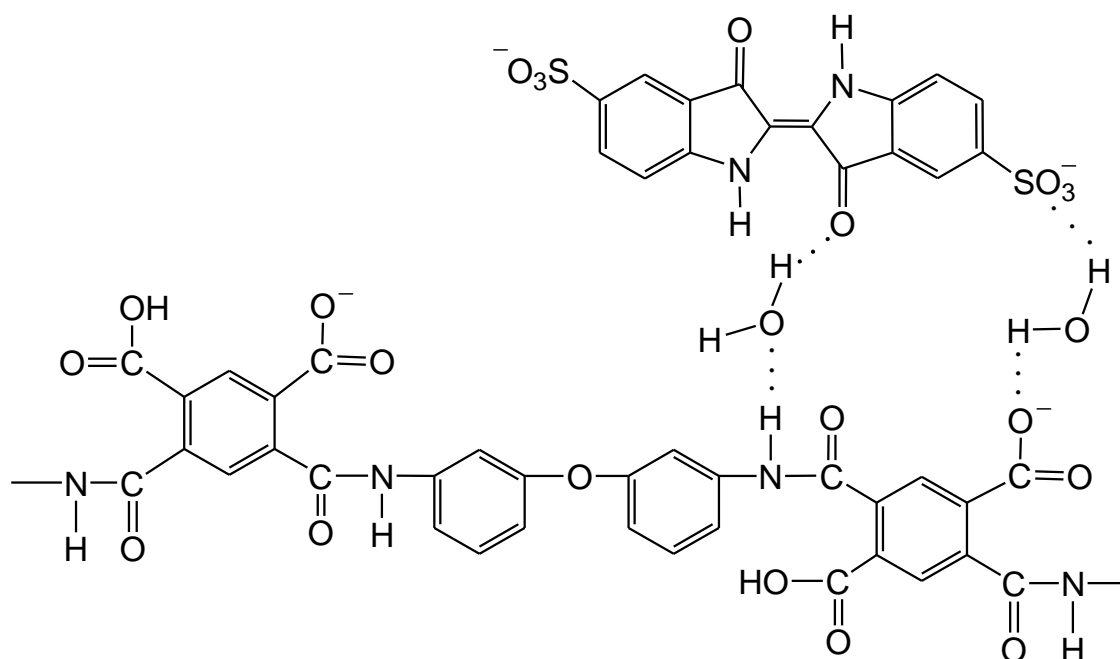
**Рис. 3.41.** Схема образования водородных связей молекул эритрозина E127 и полиимида

Для индигокармина E132 (Рис.3.42.) характерно наличие слабой сорбции из-за взаимодействия красителя с растворителем, при увеличении концентрации красителя до 25 мкмоль/дм<sup>3</sup> сорбция резко увеличивается и описывается изотермой Ленгмюра [197].



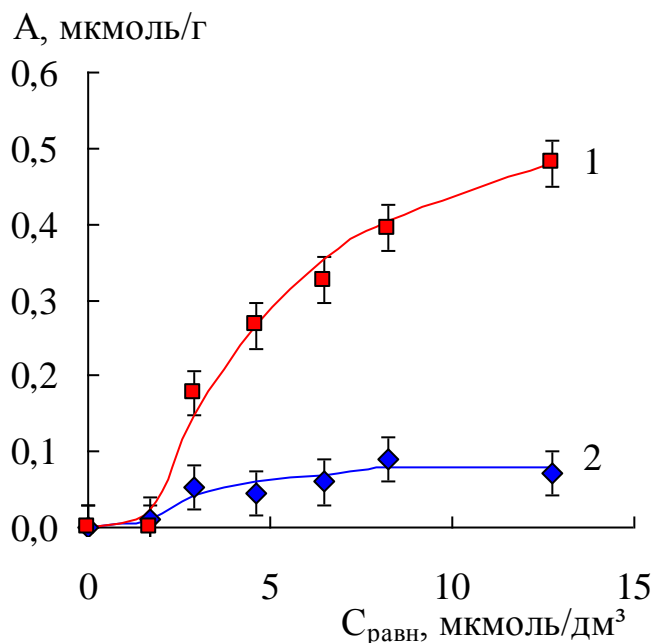
**Рис. 3.42.** Изотерма сорбции красителя индигокармина (E132) (pH=6,99)  
1 – ПМО-E132;  
2 – ПС

По данным ИК-спектроскопии сорбция индигокармина E132 может происходить за счет образования водородной связи между молекулами воды и сульфо- ( $1117 \text{ см}^{-1} \text{ SO}_3^- \dots \text{H}_2\text{O}$ ) или карбоксигруппой красителя и карбокси- ( $2357 \text{ см}^{-1} \text{ COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$ ) или иминогруппой ( $1394 \text{ см}^{-1} =\text{NH} \dots \text{H}_2\text{O}$ ) (Рис.14 Приложения) полимера, а также за счет взаимодействия сульфогрупп красителя и гидроксильных групп полимера ( $1117 \text{ см}^{-1} \text{ SO}_3^- \dots \text{H}_2\text{O}$ ) (Рис. 3.43.).

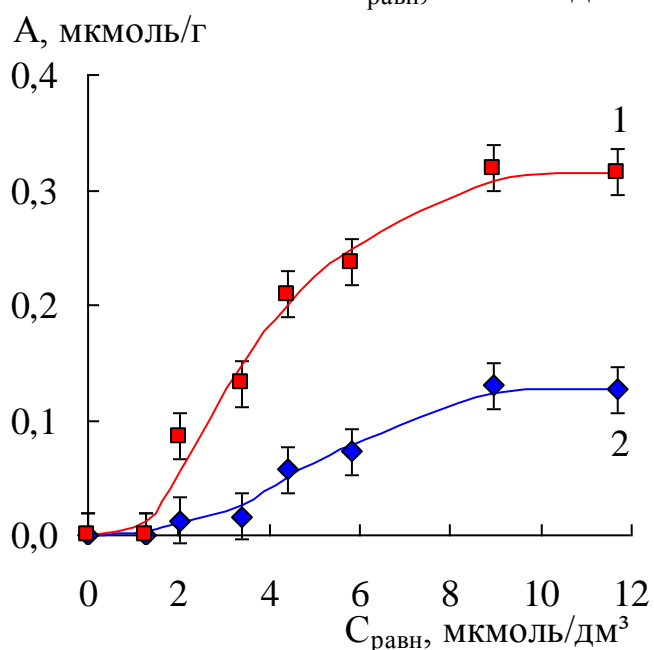


**Рис. 3.43.** Схема образования водородных связей молекул индигокармина E132 и полиимида

Для триарилметановых красителей E131 (Рис. 3.44.), E133 (Рис. 3.45.) и E142 (Рис. 3.46.) сорбция описывается изотермой L-типа мономолекулярной адсорбции микропористыми сорбентами. Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул красителя, поэтому взаимодействие адсорбат–адсорбент больше, чем адсорбат–растворитель [198].



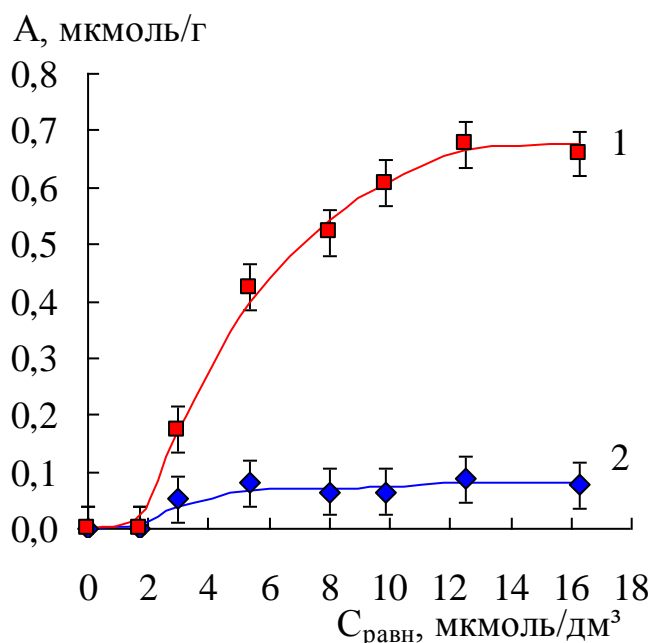
**Рис. 3.44.** Изотерма сорбции красителя синего патентованного V (E131) (pH=6,31)  
1 – ПМО-E131;  
2 – ПС



**Рис. 3.45.** Изотерма сорбции красителя синего блестящего FCF (E133) (pH=4,86)  
1 – ПМО-E133;  
2 – ПС

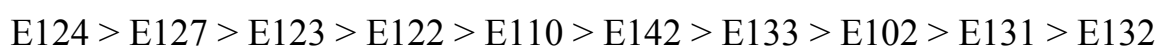
Сорбция триарилметановых красителей из водных растворов полимерами с молекулярными отпечатками зависит от наличия сульфогрупп, количества конденсированных бензольных колец. Сорбция триарилметановых красителей полимерами с молекулярными отпечатками

осуществляется преимущественно за счет образования водородных связей между молекулами воды, сульфогруппой красителя и карбоксигруппой сорбента ( $2360 - 2367 \text{ см}^{-1} \text{ COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$ ) (Рис. 13, 15, 16 Приложения) [199]. У красителя E142 из-за наличия конденсированных бензольных колец возможны гидрофобные взаимодействия сопряженной  $\pi$ -системы красителей и гидроксильных групп поверхности.



**Рис. 3.46.** Изотерма сорбции красителя зеленого S (E142) (pH=5,45)  
1 – ПМО-E142;  
2 – ПС

Таким образом, установлено, что сорбируемость красителей полимерами с молекулярными отпечатками убывает в ряду :



Лучше сорбируются азокрасители, так как они относятся к анионным поверхностно-активным веществам (АПАВ), что приводит к снижению поверхностного натяжения растворителя в поверхностном слое сорбента, увеличивая сорбцию красителя. Также показано, что лучшей сорбционной способностью обладают полимеры с молекулярными отпечатками красителей, чем полимер сравнения. Способность ПМО сорбировать красители из растворов отличается для различных классов соединений:

азокрасители:  $E102 < E110 < E122 < E123 < E124$ ;

триарилметановые красители:  $E131 < E133 < E142$ ;

ксантеновые и индигоидные:  $E132 < E127$ .

Для оценки степени заполнения полимера красителем и ориентации их молекул на поверхности пленки были определены значения максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к красителям  $A_m$ , на основании которой оценены площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента ( $S_i$ ), удельная поверхность полимера ( $S_{уд}$ ), результаты представлены в таблице 3.6.

**Таблица 3.6.** Максимальная емкость ( $A_m$ ) и площадь поверхности  $S_i$  сорбента, приходящаяся на молекулу красителя

Краситель	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$X_m$ , мг/г	$a$ , нм <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_m$ , мкмоль/г	$S_i$ , нм <sup>2</sup>
Тартразин, E102	4,47	0,20	1,01	0,26	0,56	0,77
Желтый «солнечный закат», E110	4,01	0,45	0,90	0,60	1,13	0,89
Азорубин, E122	4,29	0,53	0,97	0,68	1,09	1,0
Амарант, E123	4,85	0,90	1,09	1,09	1,49	1,2
Понсо 4R, E124	4,85	0,80	1,09	0,96	4,14	0,38
Эритрозин, E127	6,24	1,0	1,41	1,07	1,36	1,3
Синий патентованный V, E131	4,73	0,28	1,07	0,34	0,48	1,2
Индигокармин, E132	4,08	1,35	0,92	1,78	3,97	0,74
Синий блестящий FCF, E133	5,82	0,30	1,31	0,33	0,38	1,6
Зеленый S, E142	4,70	0,38	1,06	0,46	0,69	1,1

Примечание:  $X_m$  – величина монослойной адсорбции;  $a$  – площадь «посадочной площадки» одной молекулы,  $S_0$  – площадь одной молекулы.

Площади проекций молекул на поверхность модифицированного полимера для всех красителей не превышают рассчитанные значения площадей молекул (Табл. 3.6.), что свидетельствует о плотном заполнении поверхности сорбента. Ориентация молекул красителя в адсорбционном слое, вероятно, близка к перпендикулярной относительно поверхности сорбента. Площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на одну молекулу адсорбированного вещества ( $S_i$ ) равна вандерваальсовской площади проекции адсорбированной молекулы на плоскость границы раздела фаз адсорбент – вода ( $a$ ), кроме красителя E124 (оставшееся место



занимают молекулы воды). Это отвечает максимальной интенсивности дисперсионного взаимодействия с атомами поверхности и сохранению имеющихся Н - связей между функциональными полярными группами органических молекул и молекул воды.

Рассчитанные по данным сорбции параметры пористой структуры полимерных пленок хорошо коррелируют с результатами, полученными методом сканирующей силовой микроскопии (Табл. 3.7.).

**Таблица 3.7.** Характеристики пористой структуры полимеров с молекулярными отпечатками красителей

Пленка	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$r_1$ , нм	$r_2$ , нм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
ПМО-Е102	0,02	1,54	2,31	0,26
ПМО-Е110	0,04	1,33	2,00	0,60
ПМО-Е122	0,04	1,18	1,76	0,68
ПМО-Е123	0,05	0,92	1,38	1,09
ПМО-Е124	0,15	3,13	4,69	0,96
ПМО-Е127	0,05	0,93	1,40	1,07
ПМО-Е131	0,017	1,00	1,50	0,34
ПМО-Е132	0,14	1,57	2,36	1,78
ПМО-Е133	0,013	0,79	1,18	0,33
ПМО-Е142	0,024	1,04	1,57	0,46

Примечание:  $W_0$  – суммарный объем пор;  $r_1$  – радиус цилиндрических пор;  $r_2$  – радиус сферических пор.

В таблице 3.8. представлены сорбционные характеристики для синтезированных полимеров. Полученные результаты показывают, что значения коэффициентов распределения для полимеров с молекулярными отпечатками красителей на порядок выше, чем для полимеров сравнения. Высокие значения степеней извлечения для полимеров с молекулярными отпечатками красителей указывают на избирательность к молекуле темплата.

**Таблица 3.8.** Характеристики адсорбции красителя ПМО и ПС (n=5, P=0,95)

Сорбент	Краситель	R, %	S <sub>r</sub> , %	D, дм <sup>3</sup> /г	S <sub>r</sub> , %	IF	S <sub>r</sub> , %
ПС	E102	17	3,2	0,017	4,2	3,5	4,3
ПМО-E102		63	2,8	0,060	3,7		
ПС	E110	1	5,8	0,004	4,9	17,0	2,7
ПМО-E110		94	2,5	0,068	3,8		
ПС	E122	10	3,1	0,037	3,2	4,9	2,9
ПМО-E122		65	4,2	0,180	3,8		
ПС	E123	25	4,3	0,017	3,7	6,5	4,4
ПМО-E123		79	5,1	0,111	3,9		
ПС	E124	29	1,2	0,013	4,3	13,4	3,9
ПМО-E124		76	2,4	0,172	3,7		
ПС	E127	18	3,8	0,015	3,5	7,3	4,1
ПМО-E127		79	4,3	0,110	3,8		
ПС	E131	16	3,6	0,018	3,1	3,5	4,2
ПМО-E131		76	2,6	0,061	3,8		
ПС	E132	4	3,7	0,012	3,8	3,7	4,1
ПМО-E132		88	2,9	0,044	3,2		
ПС	E133	20	3,4	0,018	2,7	4,7	3,1
ПМО-E133		81	3,9	0,083	3,6		
ПС	E142	5	4,1	0,018	2,3	5,4	3,2
ПМО-E142		79	3,2	0,097	3,4		

Также установлено, что значения импринтинг-фактора для полимеров с молекулярными отпечатками красителей увеличиваются в ряду:

$$E102 = E131 < E132 < E133 < E122 < E142 < E123 < E127 < E124 < E110$$

Значение импринтинг-фактора для полимеров с молекулярными отпечатками отличается для различных классов красителей:

азокрасители:  $E102 < E122 < E123 < E124 < E110$ ;

триарилметановые красители:  $E131 < E133 < E142$ ;

ксантеновые и индигоидные:  $E132 < E127$ .

Таким образом, полимеры с молекулярными отпечатками красителей на основе полиимида обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к молекулам красителя, чем их полимеры сравнения.

### Заключение к главе 3

Синтетические красители – сложные органические соединения, которые содержат ионизированные группы (сульфа-, карбокси-, гидроксо-, азогруппу). При растворении в воде происходит ионизация этих групп. Все изученные синтетические красители в широкой области рН существуют в анионной форме. В зависимости от рН находятся в водном растворе в виде биполярных ионов или 1 – 4-х зарядных анионов. Синтетические красители являются хромофорами, поэтому для определения констант протолиза функциональных групп использовали спектрофотометрический метод. На основании полученных рК построены диаграммы распределения ионных форм красителей.

Одной из задач работы был выбор условий для наилучшего извлечения синтетических красителей из безалкогольных напитков методом твердофазной экстракции красителей при изменении рН. Сорбция синтетических красителей сильно зависит от кислотности среды, что отражается не только на состоянии красителя в растворе, но и на заряд на поверхности сорбента. Установлено, что степень извлечения красителей оксидом алюминия из водных растворов максимальна при рН 2 – 4.

Полимеры с молекулярными отпечатками красителей на основе полиимида – ароматического сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом были получены методом нековалентного импринтинга. Экспериментально подобрано соотношение предполимеризационная смесь – темплат (1:1).

Для подтверждения полученных полимеров с молекулярными отпечатками использовали метод ИК-спектроскопии, который установил наличие имидных группировок в синтезированных полимерах. Структурно-групповой анализ полиимидных пленок показал отсутствие значительных изменений в ИК-спектрах ПМО и исходного полиимида, а также небольшое усиление интенсивности характеристических полос пропускания для полимеров с молекулами красителей. Для всех рассмотренных полимеров

характерно непрерывное поглощение в области  $3400 - 3000 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о гидрофобизации полимера при термообработке синтезированных ПМО. Проведенная оценка морфологии поверхности полиимидных пленок методом сканирующей силовой микроскопии выявила наличие у полимеров с молекулярными отпечатками красителей неоднородную структуру, содержащую конформацию полимерной цепи (глобулы), поры разного размера и формы. В синтезированных полимерных пленках преобладают микропоры.

Для полученных полимеров с молекулярными отпечатками построены изотермы сорбции. Определены значения максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к красителям, на основании которой оценены площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента. Площади проекций молекул на поверхность модифицированного полимера для всех красителей не превышают рассчитанные значения площадей молекул, что свидетельствует о плотном заполнении поверхности сорбента и перпендикулярной ориентации молекулы красителя относительно поверхности сорбента. По данным ИК-спектроскопии установлено, что сорбция красителей осуществляется за счет образования водородных связей с сорбентом через гидрато-разделенную пару.

Из данных по сорбции красителей рассчитаны параметры пористой структуры полимеров, которые хорошо коррелируют с результатами, полученными методом сканирующей силовой микроскопии. Преобладание в синтезированных полимерах микропор существенно влияет на адсорбцию красителей, так как крупные молекулы красителей не могут попасть в узкие поры сорбента. Установлено, что среди азокрасителей наибольшей сорбционной способностью обладает полимер с отпечатком E124, среди триарилметановых красителей – ПМО-E142. При этом полимеры с молекулярными отпечатками обладают лучшей сорбционной способностью по отношению к молекулам красителя, чем полимер сравнения.

# ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ПМО

## 4.1. Определение красителей сенсорами на основе ПМО в модельных растворах

Красители находят широкое применение в различных отраслях, но зачастую производители не соблюдают рекомендации по допустимым нормам их использования. В связи с этим экспресс-анализ синтетических красителей в продуктах питания является актуальной задачей, при решения которой могут быть использованы сенсоры, модифицированные полимерами с молекулярными отпечатками [94].

Для установления концентрации красителей в модельных растворах и напитках использовали метод градуировочного графика. Установлено, что с увеличением концентрации синтетических красителей в растворе происходит уменьшение аналитического сигнала модифицированного сенсора. У полученных сенсоров на основе полимера с молекулярными отпечатками (ПМО-сенсоров) при определении красителей наблюдается линейная градуировочная зависимость (Рис. 17, Табл. 10. Приложения) с коэффициентом детерминации ( $R^2 > 0,98$ ). Сенсоры, модифицированные полимером сравнения (ПС), такой линейной зависимости не имеют [88, 96].

Для оценки способности сенсоров на основе ПМО распознавать молекулу шаблона-красителя по сравнению с сенсорами, модифицированными полимером сравнения, рассчитывали импринтинг-фактор:

$$IF = \frac{\Delta f_{\text{пмо}}}{\Delta f_{\text{пс}}}, \quad 4.1.$$

где  $\Delta f_{\text{пмо}}$  – разностная частота колебаний сенсора на основе ПМО,  $\Delta f_{\text{пс}}$  – разностная частота колебаний сенсора, модифицированного полимером сравнения.

Коэффициент селективности ( $k$ ) определяемого красителя к родственным соединениям рассчитывали как:

$$k = \frac{S_{\text{красит.}}}{S_{\text{опр.красит.}}}, \quad 4.2.$$

где  $S_{\text{красит.}}$  – коэффициент чувствительности ПМО к постороннему красителю;  $S_{\text{опр.красит.}}$  – коэффициент чувствительности ПМО к определяемому красителю. Чувствительность сенсоров рассчитывали как тангенс угла наклона градуировочной зависимости резонансной частоты сенсора от концентрации красителя [200]. Результаты представлены в таблице 4.1.

**Таблица 4.1.** Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе ПМО

Анализируемое вещество	IF	k	IF	k
	Сенсор на основе ПМО-Е102		Сенсор на основе ПМО-Е110	
Тартразин, Е102	<b>3,6</b>	<b>1,0</b>	0,1	0,15
Желтый «солнечный закат», Е110	0,1	0,21	<b>4,0</b>	<b>1,0</b>
	Сенсор на основе ПМО-Е122		Сенсор на основе ПМО-Е123	
Азорубин, Е122	<b>4,3</b>	<b>1,0</b>	0,17	0,042
Амарант, Е123	0,063	0,23	<b>2,5</b>	<b>1,0</b>
	Сенсор на основе ПМО-Е122		Сенсор на основе ПМО-Е124	
Азорубин, Е122	<b>4,3</b>	<b>1,0</b>	0,14	0,084
Понсо 4R, Е124	0,072	0,011	<b>3,0</b>	<b>1,0</b>
	Сенсор на основе ПМО-Е124		Сенсор на основе ПМО-Е127	
Понсо 4R, Е124	<b>3,0</b>	<b>1,0</b>	0,33	0,052
Эритрозин, Е127	0,33	0,19	<b>9,0</b>	<b>1,0</b>
	Сенсор на основе ПМО-Е131		Сенсор на основе ПМО-Е133	
Синий патентованный V, Е131	<b>7,9</b>	<b>1,0</b>	0,081	0,17
Синий блестящий FCF, Е133	0,051	0,16	<b>6,9</b>	<b>1,0</b>

Установлено, что высокие значения импринтинг-фактора и коэффициента селективности наблюдаются при определении того красителя, который использовался в качестве темплата при синтезе ПМО:

$$IF_{E127} > IF_{E131} > IF_{E133} > IF_{E122} > IF_{E110} > IF_{E132} > IF_{E102} > IF_{E124} > IF_{E123}$$

Метрологические характеристики определения красителей в модельных растворах сенсорами на основе ПМО приведены в таблице 4.2.

**Таблица 4.2.** Метрологические характеристики определения синтетических красителей сенсорами на основе ПМО (n=5, P=0,95)

Сенсор	Определяемый краситель	Диапазон определяемых концентраций, г/дм <sup>3</sup>	C <sub>min</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Sr, %
ПМО-Е102	Е102	$2,1 \cdot 10^{-4} - 0,1$	$7 \cdot 10^{-5}$	4,2
ПМО-Е110	Е110	$3,2 \cdot 10^{-4} - 0,1$	$9 \cdot 10^{-5}$	6,5
ПМО-Е122	Е122	$5 \cdot 10^{-4} - 0,1$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3,4
ПМО-Е123	Е123	$4,4 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	4,1
ПМО-Е124	Е124	$7 \cdot 10^{-5} - 0,5$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	6,4
ПМО-Е127	Е127	$3,1 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1 \cdot 10^{-3}$	4,1
ПМО-Е131	Е131	$1,1 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$4 \cdot 10^{-4}$	5,7
ПМО-Е132	Е132	$3,8 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	6,1
ПМО-Е133	Е133	$3,7 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	4,4

На основании экспериментальных данных установлено, что предел обнаружения красителей составляет  $2,0 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, диапазон определяемых концентраций красителей –  $2,1 \cdot 10^{-4} - 0,1$  г/дм<sup>3</sup> (для красителя Е124 –  $7 \cdot 10^{-5} - 0,5$  г/дм<sup>3</sup>).

Правильность определения красителей в модельных растворах с помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе ПМО проверено методом «введено – найдено» (Табл. 4.3.). Установлено, что относительное стандартное отклонение проведенного сравнения концентраций красителей приготовленных модельных растворов и установленных с помощью сенсоров на основе ПМО не превышает 10 %.

**Таблица 4.3.** Определение красителей в модельных растворах методом «введено-найдено» ( $P=0,95$ ,  $n=5$ )

Раствор красителя	С, г/дм <sup>3</sup>		Sr, %	Раствор красителя	С, г/дм <sup>3</sup>		Sr, %
	Введено	Найдено			Введено	Найдено	
<b>Сенсор на основе ПМО-Е102</b>				<b>Сенсор на основе ПМО-Е110</b>			
Е102	0,001	0,00089±0,00011	9,0	Е110	0,003	0,0025±0,00022	8,0
	0,005	0,0048±0,00021	4,2		0,05	0,046±0,004	6,5
	0,05	0,041±0,0022	4,9		0,1	0,092±0,005	4,3
<b>Сенсор на основе ПМО-Е122</b>				<b>Сенсор на основе ПМО-Е123</b>			
Е122	0,001	0,00094±0,00002	2,1	Е123	0,001	0,00090±0,00002	2,2
	0,01	0,0126±0,0011	7,2		0,01	0,010±0,0013	9,0
	0,1	0,1005±0,0011	0,9		0,1	0,0886±0,0011	1,0
<b>Сенсор на основе ПМО-Е124</b>				<b>Сенсор на основе ПМО-Е127</b>			
Е124	0,015	0,014±0,0013	6,7	Е127	0,001	0,00096±0,00002	2,2
	0,045	0,041±0,005	8,9		0,01	0,010±0,0012	9,0
	0,060	0,065±0,007	8,3		0,1	0,089±0,0011	1,0
<b>Сенсор на основе ПМО-Е131</b>				<b>Сенсор на основе ПМО-Е132</b>			
Е131	0,0025	0,0023±0,0002	8,7	Е132	0,01	0,0112±0,0004	2,7
	0,05	0,048±0,002	4,2		0,05	0,049±0,004	6,1
	0,1	0,088±0,006	5,7		0,1	0,071±0,006	7,0
<b>Сенсор на основе ПМО-Е133</b>							
Е133	0,01	0,0099±0,0006	5,1				
	0,05	0,039±0,004	7,7				
	0,1	0,113±0,006	4,4				

Для оценки способности сенсора на основе ПМО распознавать краситель-шаблон в модельных бинарных и тройных смесях красителей использовали метод «введено – найдено» (Табл. 4.4). Показано, что в интервале концентраций от  $2,1 \cdot 10^{-4}$  до  $0,1$  г/дм<sup>3</sup> возможно определение красителей в смеси пьезосенсорами с относительным стандартным отклонением, варьирующим от 2,1 до 11,8 %. При определении красителей в



смеси сенсор на основе ПМО наиболее чувствителен к тому красителю, который был шаблоном при получении селективного покрытия.

**Таблица 4.4.** Определение красителей в модельных смесях сенсорами на основе ПМО (n=5, P=0,95)

Определяемый краситель		Концентрация, г/дм <sup>3</sup>		S <sub>r</sub> , %
		Введено	Найдено	
<b>Сенсор на основе ПМО-Е102</b>				
Тартразин, Е102		0,091	0,087 ± 0,002	2,3
Желтый «солнечный закат», Е110		0,046	–	–
Раствор, содержащий: Е102, Е110	Е102	0,091	0,089 ± 0,004	3,4
	Е110	0,046	–	–
<b>Сенсор на основе ПМО-Е110</b>				
Тартразин, Е102		0,091	–	–
Желтый «солнечный закат», Е110		0,046	0,041 ± 0,004	7,3
Раствор, содержащий: Е102, Е110	Е102	0,091	–	–
	Е110	0,046	0,043 ± 0,003	4,7
<b>Сенсор на основе ПМО-Е131</b>				
Синий патентованный V, Е131		0,013	0,0120 ± 0,0005	3,4
Индигокармин, Е132		0,014	–	–
Синий блестящий FCF, Е133		0,018	–	–
Раствор, содержащий: Е131, Е132, Е133	Е131	0,013	0,011 ± 0,001	9,1
	Е132	0,014	–	–
	Е133	0,018	–	–
<b>Сенсор на основе ПМО-Е132</b>				
Синий патентованный V, Е131		0,013	–	–
Индигокармин, Е132		0,014	0,0143 ± 0,0004	2,1
Синий блестящий FCF, Е133		0,018	–	–
Раствор, содержащий: Е131, Е132, Е133	Е131	0,013	–	–
	Е132	0,014	0,013 ± 0,001	7,7
	Е133	0,018	–	–
<b>Сенсор на основе ПМО-Е133</b>				
Синий патентованный V, Е131		0,013	–	–
Индигокармин, Е132		0,014	–	–
Синий блестящий FCF, Е133		0,018	0,019 ± 0,001	5,3
Раствор, содержащий: Е131, Е132, Е133	Е131	0,013	–	–
	Е132	0,014	–	–
	Е133	0,018	0,016 ± 0,002	11,8

Одним из этапов работы было сравнение результатов определения красителей сенсорами на основе ПМО с результатами спектрофотометрического анализа и ТСХ. Так, с использованием критерия Фишера (F-тест), проводили оценку статистического значимого различия в двух парах методик пьезосенсорного определения и спектрофотометрии, пьезосенсорного определения и ТСХ. Экспериментальные данные указывают на согласование результатов, полученных двумя разными методами; значимого различия в воспроизводимости методик нет, т. е. их случайные погрешности одного порядка и можно применить t-тест Стьюдента [184, 186] (Табл. 4.5.).

**Таблица 4.5.** Сравнение средних двух серий данных определения красителей сенсорами на основе ПМО и спектрофотометрически, F-тест и t-тест  
( $n=5$ ;  $P=0,95$ ;  $F_{\text{табл}} = 6,39$ ;  $t_{\text{табл}} = 2,306$ )

Метод определения	$C, \text{г/дм}^3$	$S^2 \cdot 10^{-8}$	F	$Sp \cdot 10^{-4}$	$t_{\pm}$
Краситель E102					
Спектрофотометрия	$0,0059 \pm 0,0002$	2,3	1,43	1,67	1,894
Сенсор ПМО-E102	$0,0061 \pm 0,0004$	3,3			
Краситель E110					
Спектрофотометрия	$0,0764 \pm 0,0030$	730	1,28	25,5	1,512
Сенсор ПМО-E110	$0,074 \pm 0,002$	570			
Краситель E122					
Спектрофотометрия	$0,0275 \pm 0,0011$	50	1,40	8,5	1,856
Сенсор ПМО-E122	$0,029 \pm 0,002$	70			
Краситель E131					
Спектрофотометрия	$0,00100 \pm 0,00004$	0,9	1,29	1,08	1,563
Сенсор ПМО-E131	$0,00090 \pm 0,00004$	0,7			

Между результатами, полученными спектрофотометрически и сенсорами на основе ПМО, нет статистически значимого различия в воспроизводимости методик ( $F < F_{\text{табл}}$ ).

Сравнение результатов, полученных методом ТСХ и сенсорами на основе ПМО, показало, что статистически значимое различие наблюдается только при определении красителя Е102 (Табл. 4.6). Для остальных рассмотренных красителей значимое различие в определении двумя методиками отсутствует.

**Таблица 4.6.** Сравнение средних двух серий данных определения красителей сенсорами на основе ПМО и ТСХ ( $n=5$ ;  $P=0,95$ ;  $F_{\text{табл}} = 6,39$ ;  $t_{\text{табл}} = 2,306$ )

Метод определения	$C, \text{ г/дм}^3$	$S^2 * 10^{-8}$	F	$Sp * 10^{-4}$	$t_{\pm}$
Краситель Е102					
ТСХ	$0,0065 \pm 0,0008$	3,3	1,0	1,82	3,482
Сенсор ПМО-Е102	$0,0061 \pm 0,0004$	3,3			
Краситель Е110					
ТСХ	$0,075 \pm 0,009$	250	2,28	20,3	0,838
Сенсор ПМО-Е110	$0,074 \pm 0,002$	570			
Краситель Е122					
ТСХ	$0,0291 \pm 0,0036$	85	1,21	8,8	0,178
Сенсор ПМО-Е122	$0,029 \pm 0,002$	70			
Краситель 124					
ТСХ	$0,060 \pm 0,007$	3,3	2,33	2,35	1,347
Сенсор ПМО-Е131	$0,060 \pm 0,0009$	7,7			

Таким образом, для определения красителей в безалкогольных напитках может быть рекомендована более простая и экспрессная методика определения красителей сенсорами на основе ПМО, которая по своим метрологическим характеристикам удовлетворительно согласуется с методом спектрофотометрии.

## 4.2. Определение синтетических красителей в безалкогольных напитках

Полученные экспериментальные данные по анализу модельных растворов свидетельствуют о возможности селективного определения красителей, входящих в состав напитков, пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками.

Определение красителей в безалкогольных напитках проводили сенсорами на основе ПМО в сравнении с ТСХ и спектрофотометрией (Табл. 4.7). Показано, что относительное стандартное отклонение не превышает 10%.

**Таблица 4.7.** Определение красителей в безалкогольных напитках ТСХ, спектрофотометрически и сенсорами на основе ПМО (n=5, P=0,95)

Анализируемое вещество	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>		Sr,%
	ТСХ и СФ	ПМО-сенсоры	
<b>Сенсор на основе ПМО-E102</b>			
Модельный раствор E102	0,0049 ± 0,0001*	0,0048±0,00021	4,2
	0,0045 ± 0,0005**		
«Фрукти Лайт Тропик»	0,0398 ± 0,0012*	0,0410 ± 0,0011	2,5
	0,0430 ± 0,0043**		
<b>Сенсор на основе ПМО-E110</b>			
Модельный раствор E110	0,083 ± 0,002*	0,092±0,005	4,3
	0,089 ± 0,009**		
«Фрукти Лайт Тропик»	0,0764 ± 0,0023*	0,074 ± 0,002	2,6
	0,075 ± 0,008**		
<b>Сенсор на основе ПМО-E124</b>			
Модельный раствор E124	0,061 ± 0,002*	0,065±0,007	8,3
	0,064 ± 0,006**		
«Леда»	0,070 ± 0,007**	0,065 ± 0,006	7,1
«Барбарисовый вкус»	0,060 ± 0,006**	0,0600 ± 0,0009	1,2

\* Концентрация красителя определена спектрофотометрически

\*\*Концентрация красителя определена методом ТСХ

В состав безалкогольных напитков, помимо красителя, входят сахар, регуляторы кислотности (лимонная кислота), концентрированный сок. Проверено, могут ли добавки, входящие в состав напитков, маскировать аналитический сигнал определяемого компонента. Для оценки влияния «матрицы» объекта (красителя) на величину аналитического сигнала применяли метод добавок [201]. Добавку рассчитывали в зависимости от концентрации красителя (50 – 100%) [202]. Незвестную концентрацию определяемого красителя рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{\Delta f_x * V_{доб} * C_{доб}}{\Delta f_{x+доб} * V_{доб} + (\Delta f_{x+доб} - \Delta f_x) * V}, \quad 4.3.$$

где  $\Delta f_x$ ,  $\Delta f_{x+доб}$  – разностная частота колебаний сенсора при контакте с анализируемым раствором и анализируемым раствором с известной добавкой определяемого красителя соответственно;  $V_{доб}$ ,  $C_{доб}$  – соответственно объем и концентрация добавленного раствора определяемого красителя;  $V$  – объем анализируемого раствора. Полученные результаты представлены в таблице 4.8.

**Таблица 4.8.** Определение синтетических красителей сенсорами на основе ПМО в модельных растворах и безалкогольных напитках методом добавок (n=5, P=0,95)

Анализируемое вещество		$C$ , г/дм <sup>3</sup>	$C_{доб}$ , г/дм <sup>3</sup>	$C_x$ , г/дм <sup>3</sup>	Sr, %
<b>Сенсор на основе ПМО-E102</b>					
Модельный раствор E102		0,006	0,01	0,0057	4,2
Напиток «Фрукти Лайт Тропик»	E102	0,0398*	0,005	0,0041	3,8
	E110	0,0764*	–	–	–
<b>Сенсор на основе ПМО-E110</b>					
Модельный раствор E110		0,005	0,008	0,0052	3,8
Напиток «Фрукти Лайт Тропик»	E102	0,0398*	–	–	–
	E110	0,0764*	0,01	0,088	6,2
<b>Сенсор на основе ПМО-E124</b>					
Модельный раствор E124		0,05	0,05	0,049	2,3
Напиток «Леда»	E124	0,070**	0,01	0,071	3,2

\* Концентрация красителя определена спектрофотометрически

\*\*Концентрация красителя определена методом ТСХ

Таким образом, установлено, что пищевые добавки, входящие в состав безалкогольных напитков, не влияют на резонансную частоту модифицированного пьезосенсора.

Сравнение технико-эксплуатационных и метрологических характеристик методов анализа красителей (Табл. 4.9) выявило, что способ определения красителей сенсорами на основе ПМО по своим характеристикам не уступает классическим методам анализа.

**Таблица 4.9.** Сравнение технико-эксплуатационных и метрологических характеристик методов анализа красителей

Характеристики метода	Методы анализа					
	ВЭЖХ	ТСХ	СФ	КЭФ	ВА	ПМО-сенсор
Предел обнаружения, мкмоль/л	0,02 – 0,06	0,4 – 8,0	0,2 – 0,8	2,0 – 4,0	1,4 – 3,5	0,13 – 2,3
Погрешность, %	4	10	3	18	2	7
Стоимость оборудования, тыс. руб	2200	180	77	900	185	2-3
Вес, кг	11	5	15	25	6,5	0,5
Длительность анализа, ч	2	2	1	2	2	0,4

Примечание: ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография, ТСХ – тонкослойная хроматография, СФ – спектрофотометрия, КЭФ – капиллярный электрофорез, ВА – вольтамперометрия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сенсоры на основе ПМО могут успешно применяться для определения синтетических красителей не только в модельных растворах, но и пищевых продуктах, в частности напитках.

## Заключение к главе 4

В ходе работы установлено, что разработанные сенсоры с молекулярными отпечатками красителей: E102 (тартразин), E110 (желтый «солнечный закат»), E122 (азорубин), E123 (амарант), E124 (понсо 4R), E127 (эритрозин), E131 (синий пантетованный V), E132 (индигокармин), E133 (синий блестящий FCF) обладают избирательностью по отношению к тому красителю, который был в качестве темплата при синтезе полимерного покрытия на сенсоре. Значения импринтинг-фактора (IF) сенсоров на основе ПМО составили  $IF = 2,5 - 9,0$ .

Определены метрологические характеристики сенсоров на основе ПМО. Предел обнаружения красителей составил  $0,02 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, диапазон определяемых концентраций красителей составляет  $0,21 \cdot 10^{-3} - 0,1$  г/дм<sup>3</sup>.

Сенсорами на основе ПМО анализировали модельные смеси синтетических красителей, чтобы исключить влияние мешающих веществ. Установлено, что пьезосенсор, модифицированный полимером с молекулярным отпечатком, селективен к красителю-шаблону.

Сенсоры на основе ПМО апробированы при определении синтетических красителей на безалкогольных напитках: «Фрукти Лайт Тропик», «Леда» и «Барбарисовый вкус». В безалкогольных напитках обнаружены красители E102, E110, E124; данные подтверждены спектрофотометрически и ТСХ.

Установлено, что разность результатов определения красителей сенсоров на основе ПМО и методом спектрофотометрии не превышает 10 %. Кроме того, при применении метода добавок установлено, что пищевые добавки, входящие в состав безалкогольного напитка, не влияют на резонансную частоту пьезоэлектрического сенсора.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены особенности взаимодействия синтетических красителей с оксидом алюминия в зависимости от рН среды. Поверхность оксида алюминия в кислых средах положительно заряжена, поэтому сорбция идет за счет электростатических взаимодействий анионных форм соединений с поверхностью сорбента. Показано, что проведение твердофазной экстракции при рН 2 – 4 позволяет увеличить степень извлечения красителей из безалкогольных напитков свыше 92 %.
2. На основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом методом нековалентного импринтинга получены полимеры с молекулярными отпечатками азокрасителей (E102, E110, E122, E123, E124); триарилметановых (E131, E133, E142), индигоидного (E132) и ксантенового (E127) красителей. Экспериментально установлено соотношение предполимеризационная смесь – темплат (1:1).

Проведен структурно-групповой анализ полученных полимеров методом ИК-спектроскопии, который показал отсутствие значительных изменений в ИК-спектрах ПМО и исходного полиимида. Методом сканирующей силовой микроскопии проведена оценка морфологии поверхности пленок полимеров с молекулярными отпечатками и показано, что для пленок ПМО характерно наличие неоднородной структуры, содержащей поры разного размера и формы с преобладанием микропор в которых преимущественно происходит сорбция синтетических красителей.

3. Установлено, что лучшую сорбционную способность к синтетическим красителям имеют полимеры с молекулярными отпечатками по сравнению с исходным полиимидом. Импринтинг-фактор (IF) для ПМО имеет значение ( $IF = 3,5 - 17,0$ ). Преобладание в синтезированных полимерах микропор существенно влияет на адсорбцию красителей. Показано, что среди



азокрасителей полимер с отпечатком E124 имеет наибольшую сорбционную способность, среди триарилметановых красителей – ПМО-E142.

4. Разработан способ определения синтетических красителей пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками. Установлено, что сенсоры с молекулярными отпечатками красителей: E102 (тартразин), E110 (желтый «солнечный закат»), E122 (азорубин), E123 (амарант), E124 (понсо 4R), E127 (эритрозин), E131 (синий пантетованный V), E132 (индигокармин), E133 (синий блестящий FCF) обладают избирательностью по отношению к тому красителю, который был в качестве темплата при синтезе ПМО.
5. На основании проведенных исследований установлены метрологические характеристики сенсоров на основе ПМО. Предел обнаружения красителей составил: для E102 –  $7 \cdot 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>, для E110 –  $9 \cdot 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>, для E122 –  $2,2 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>, для E123 –  $1,4 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, для E124 –  $2,2 \cdot 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>, для E127 –  $1 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, для E131 –  $4 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>, для E132 –  $1,3 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, для E133 –  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, диапазон определяемых концентраций красителей  $0,21 \cdot 10^{-3}$  –  $0,1$  г/дм<sup>3</sup>. Сенсоры на основе ПМО апробированы при анализе синтетических красителей в безалкогольных напитках. Разность результатов определения красителей пьезоэлектрическими сенсорами на основе ПМО и методами спектрофотометрии и ТСХ не превышает 10 %.

## Список сокращений и условных обозначений

$a$  – площадь «посадочной площадки» одной молекулы;

$A$  – оптическая плотность; площадь активной зоны кристалла; количество сорбированного на поверхности полимера красителя;

$A_m$  – максимальная сорбционная емкость;

$A_{max}$  – максимальное количество сорбированного вещества;

АТ-срез – срез пьезокварца с ребром, параллельным оси  $X$ , и углом между осью  $Z$  и ее проекцией  $Z'$  на плоскость среза;

$C$  – концентрация;

$C_{равн}$  – концентрация вещества после установления равновесия;

$C_{min}$  – минимальная концентрация;

C.I. – Colour Index;

$d$  – диаметр молекулы; оптическая плотность;

$D$  – коэффициент распределения;

$E_{1cm}^{1\%}$  – удельный коэффициент светопоглощения;

$\Delta F$  – сдвиг частоты пьезосенсора;

IF – импринтинг-фактор;

INS – International Numbering System;

$k$  – коэффициент селективности;

$\lg E$ ,  $\lg G$ ,  $\lg A$  – логарифм концентрации антител;

$m$  – масса;

$\Delta m$  – прирост массы пьезокварцевого кристалла;

$mM$  – ммоль/дм<sup>3</sup>;

$M_r$  – молекулярная масса;

$n$  – число параллельных измерений;

pH – водородный показатель;

pK – логарифм константы протолиза;

ppm – миллионная доля (единица измерения каких-либо относительных величин, равная  $1 \cdot 10^{-6}$  от базового показателя);

$r$  – радиус;

$R$  – степень извлечения;

$R^2$  – коэффициент детерминации;

$R_f$  – коэффициент удерживания;

$S_0$  – площадь одной молекулы;

$S_{уд}$  – удельная поверхность сорбента;

$S_{красит.}$  – коэффициент чувствительности;

$S_a$  – среднеарифметическое отклонение рельефа;

$S_i$  – площадь проекции молекулы на поверхность сорбента;

$S_{max}$  – наибольшая высота рельефа;

$S_r$  – относительное стандартное отклонение;

$S_p$  – средневзвешенное стандартное отклонение;

$S_z$  – высота неровностей рельефа по 10 точкам;

$t$  – время; температура; коэффициент Стьюдента;

$T$  – коэффициент пропускания;

$T_{пл}$  – температура плавления;

$V$  – объем;

$V_{мол}$  – мольный объем сорбента;

$W_0$  – суммарный объем пор;

$\Delta\bar{X}$  – полуширина доверительного интервала;

$X_m$  – величина монослойной адсорбции;

$\alpha$  – доля ионных форм в растворе;

$\delta_s$  – деформационные симметричные колебания;

$\delta_{as}$  – деформационные асимметричные колебания;

$\pm\Delta$  – доверительный интервал;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения;

$i_p$  – плоские колебания;

$\lambda_{max}$  – максимальная длина волны;

$\nu$  – волновое число;

$\nu_s$  – валентные симметричные колебания;

$v_{as}$  – валентные асимметричные колебания;

оор – внеплоскостные колебания;

$\rho$  – плотность;

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества;

ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

ДМФА – диметилформамид;

ДСД – допустимое суточное потребление данного красителя;

ДСП – допустимое суточное потребление;

E – цифровая система кодификации пищевых добавок;

ед. – единица;

МИП – молекулярно-импринтированный полимер;

НПВО – метод нарушенного полного внутреннего отражения;

ПА – полиамид;

ПИ – полиимид;

ПАК – полиамидокислота;

ПМО – полимер с молекулярным отпечатком;

ПМО<sub>E102</sub> – полимер с молекулярным отпечатком красителя E102;

ПМО-Color – полимер с молекулярным отпечатком красителя;

ПС – полимер сравнения;

ССМ – сканирующий силовой микроскоп;

ТСХ – тонкослойная хроматография;

ТФЭ – твердофазная экстракция;

у. е. – условная единица;

ЭА – электроакцепторный заместитель;

ЭД – электродонорный заместитель.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 52481–2005. Красители пищевые. Термины и определения. – Введ. 2007-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 11 с.
2. Харламова О. А. Натуральные пищевые красители / О. А. Харламова, Б. В. Кафка. – Москва : Пищевая промышленность, 1979. – 191 с.
3. Болотов В. М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение / В. М. Болотов, А. П. Нечаев, Л. А. Сарафанова. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2008. – 240 с.
4. Смирнов Е. В. Пищевые красители: справочник / Е. В. Смирнов. – Санкт-Петербург : Профессия, 2009. – 352 с.
5. Зерщикова Т. А. Эколого-гигиеническая оценка синтетических и натуральных красителей в разнообразных напитках / Т. А. Зерщикова // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 3. – С. 124-125.
6. Позняковский В. М. Гигиенические основы питания, качество и безопасность пищевых продуктов / В. М. Позняковский. – Новосибирск : Сибирское издательство, 2005. – 480 с.
7. Булдаков А. С. Пищевые добавки : справочник / А. С. Булдаков. – Москва : ДеЛи принт, 2003. – 435 с.
8. Санитарные правила и нормы : гигиенические требования по применению пищевых добавок : утв. М-во здравоохранения Российской Федерации и Гл. гос. санитарного врача Российской Федерации 18.04-2003. – Москва : ОМЕГА-Л, 2007. – 273 с.
9. Пищевые добавки и контаминанты / Всемирная организация здравоохранения, Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН. – Москва : Весь мир, 2007. – 495 с.
10. Попович Н. А. К оценке опасности применения синтетических пищевых красителей (Обзор) / Н. А. Попович, С. Е. Катаева, Т. И. Мельниченко // Современные проблемы токсикологии. – 2000. – № 2. – С. 33-39.

11. Донченко Л. В. Безопасность пищевого сырья и продуктов питания / Л. В. Донченко, В. Д. Надыкта. – Москва : Пищевая промышленность, 1999. – 352 с.
12. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки: энциклопедия /Л. А. Сарафанова. – 2-е изд. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2004. – 787 с.
13. Сарафанова Л. А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков / Л. А. Сарафанова. – Санкт-Петербург : Профессия, 2007. – 240 с.
14. Мельников Б. Н. Применение красителей / Б. Н. Мельников, Г. И. Виноградова. – Москва : Химия, 1986. – 240 с.
15. Нечаев А. П. Пищевая химия / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2003. – 640 с.
16. Применение хромато-распределительного метода для определения молекулярной массы и температуры кипения неизвестных компонентов смеси / Ю. И. Арутюнов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, вып. 4. – С. 502-510.
17. Экстракционно-хроматографическое определение качества лекарственного растительного сырья «расторопша пятнистая» / Н. В. Никитченко [и др.] // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 2. – С. 169-173.
18. Киселева М. Г. Оптимизация условий определения синтетических красителей в пищевых продуктах методом ВЭЖХ / М. Г. Киселева, В. В. Пименова, К. И. Эллер // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 766-772.
19. Vanerkova D. Behaviour of sulphonated azodyes in ion-pairing reversed-phase high-performance liquid chromatography / D. Vanerkova, P. Jandera, J. Hrabica // Journal of Chromatography A. – 2007. – № 1-2. – P. 112-120.
20. Коваленко Д. Н. Анализ качества пищевых продуктов и ингредиентов. Применение ГЖХ и ВЭЖХ с масс-спектральным окончанием / Д. Н. Коваленко // Молочная промышленность. – 2006. – № 5. – С. 25-28.
21. Trandafir I. The liquid-chromatographic quantification of some synthetic colorants in soft drinks / I. Trandafir, V. Nour, M. E. Ionica // Scientific Study

& Research : Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry. – 2009. – Vol. 10, № 1. – P. 73-82.

22. Kucharska M. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes / M. Kucharska, J. Grabka // *Talanta*. – 2010. – Vol. 80, № 3. – P. 1045-1051.
23. Анализ пищевых продуктов. Введение и способы решения прикладных задач / [М. Ротаупт]. – [Б.м.] : [Б.и.], 1994. – 146 с.
24. Аналитическая хроматография / [К. И. Сакодынский и др.]. – Москва : Химия, 1993. – 464 с.
25. Герасимов А. В. Качественная и количественная интерпретация тонкослойных хроматограмм синтетических пищевых красителей в условиях неполного разделения / А. В. Герасимов // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т. 55, № 9. – С. 1-6.
26. Коренман Я. И. Экстракционное концентрирование и идентификация синтетических красителей в пищевых продуктах методом ТСХ / Я. И. Коренман, Н. Ю. Санникова, П. Т. Суханов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2010. – Т. 76, № 6. – С. 16-18.
27. Возможности электромиграционных методов при определении пищевых синтетических красителей / Л. А. Карцова [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64, № 12. – С. 1293-1298.
28. Чибисова М. В. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии / М. В. Чибисова, В. Г. Березкин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2011. – Т. 11, вып. 2. – С. 219-228.
29. Анализ синтетических красителей в безалкогольных напитках и соках с использованием нового метода микроколоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии / Л. А. Онучак [и др.] // *Техника и технология пищевых производств*. – 2012. – № 2. – С. 1-4.
30. Морозова Г. Н. Идентификация синтетических пищевых красителей методом ТСХ / Г. Н. Морозова // *Вопросы питания*. – 1977. – № 1. – С. 85-87.

31. Красникова Е. В. Современные методы контроля синтетических красителей в пищевых продуктах / Е. В. Красникова, Н. В. Рудометова // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. – 2007. – № 1. – С. 56.
32. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – Москва : Мир, 1992. – 302 с.
33. Sacide A. Determination of Tartrazine and Ponceau-4R in Various Food Samples by Vierordt's Method and Ratio Spectra First-Order Derivative UV Spectrophotometry / A. Sacide, S. Toptanw // Journal of food composition and analysis. – 2002. – Vol. 15, № 6. – P. 667-683.
34. Vidotti E. C. Simultaneous Determination of Food Dyes by First Derivative Spectrophotometry / E. C. Vidotti, J. C. Cancino // Analytical sciences. – 2005. – Vol. 21. – P. 149-153.
35. Ni Y. Simultaneous spectrophotometric determination of mixtures of food colorants / Y. Ni, X. Gong // Analytica Chimica Acta. – 1997. – Vol. 354, № 1-3. – P. 163-171.
36. Hofer K. Quick spectrophotometric identification of synthetic food colorants by linear regression analysis / K. Hofer, D. Jenewein // Z Lebensm Unters Forsch A. – 1997. – Vol. 204. – P. 32-38.
37. Extraction of sunset yellow and tartrazine by ion-pair formation with Adogen-464 and their simultaneous determination by bivariate calibration and derivative spectrophotometry / P. L. Lopez-de-Alba [et al.] // Analyst. – 1997. – Vol. 122, № 12. – P. 1575-1579.
38. 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 / E. Dinc [et al.] // Talanta. – 2002. – Vol. 58, № 3. – P. 579-594.
39. Ozgur U. M. The resolution of ternary mixtures of dyes by partial least-squares multivariate spectrophotometric calibration and derivative spectrophotometry / U. M. Ozgur, I. Koyuncu, A. Bozdogan // Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 77, № 3. – P. 605-614.



40. Способ определения синтетических красителей в алкогольсодержащих напитках : пат. 2324179 Рос. Федерация : МПК G01N33/14 / С. М. Комиссарчик, Г. Г. Няникова. – № 2006134948/13 ; заявл. 04.10.06 ; опубл. 10.05.08, Бюл. № 13. – 5 с.
41. Шестопалова Н. Б. Экстракция «в точке помутнения» и фотометрические определение красителя E110 в пищевых продуктах /Н. Б. Шестопалова, Р. К. Чернова, М. Е. Токарева // Естественные и математические науки в современном мире. – 2014. – № 7 (19). – С. 76-81.
42. Шестопалова Н. Б. Определение синтетических пищевых красителей E102 и E110 при совместном присутствии / Н. Б. Шестопалова, М. В. Петрович, Р. К. Чернова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 247-253.
43. Marchese L. Structure of the surface sites of  $-Al_2O_3$  as determined by high-Resolution transmission electron microscopy, computer modeling and infrared spectroscopy of adsorbed CO / L. Marchese, S. Bordiga, S. Coluccia // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1993. – Vol. 89. - P. 3483-3491.
44. Рамазанова Г. Р. Сорбция пищевого красителя желтый «Солнечный закат» FCF из водных растворов и его определения с использованием спектроскопии диффузионного отражения / Г. Р. Рамазанова, Т. И. Тихомирова, В. В. Апяри // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 6. – С. 602-607.
45. Калабин Г. А. Количественная спектроскопия ЯМР природного сырья и продуктов его переработки / Г. А. Калабин, Л. В. Каницкая, Д. Ф. Кушнарв. – Москва : Химия, 2000. – 408 с.
46. Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ  $^1H$  nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry bromide / С. López [et al.] // Analytical Biochemistry. – 2004. – Vol. 335, № 1. – P. 1203-1209.
47. Пацовский А. П. Электрофоретическое определение синтетических красителей в алкогольных напитках / А. П. Пацовский, Н. В.

- Рудометова, Я. С. Каменцев // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 2. – С. 170-175.
48. ГОСТ Р 31765-2012. Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза. – Введ. 2013-07-01. – Москва : Стандартинформ, 2013. – 12 с.
49. Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection / M. Ryvolová [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2007. – Vol. 1159, № 2. – P. 206-211.
50. Рудаков О. Б. Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев. – Воронеж : [б. и.], 2003. – 240 с.
51. Санникова Н. Ю. Экстракция синтетических пищевых красителей: монография / Н. Ю. Санникова, Я. И. Коренман, П. Т. Суханов. – Воронеж : Воронежский ЦНТИ – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, 2012. – 147 с.
52. Voltammetric determination of food colorants using a polyallylamine modified tubular electrode in a multicommutated flow system / M. L. S. Silva [et al.] // Talanta. – 2007. – Vol. 69, № 1. – P. 282-288.
53. Square wave adsorptive voltammetric determination of sunset yellow / J. J. Nevado Berzas [et al.] // Talanta. – 1997. – Vol. 44, № 3. – P. 467-474.
54. Electroanalytical method of acid red 1 and its supramolecular system with cyclodextrins / G. Yu-Jing [et al.] // Dyes and Pigments. – 2006. – Vol. 70, № 1. – P. 27-30.
55. Титова Н. Д. Определение спектра антител и сенсibilизации гранулоцитов к пищевым красителям у больных бронхиальной астмой / Н. Д. Титова, П. Д. Новиков // Иммунопатология, аллергология, инфектология. – 2013. – № 2. – С. 47-54.
56. ГОСТ Р 57025-2016. Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Иммуноферментный метод определения остаточного содержания

трифенилметановых красителей. – Введ. 2016-11-01. – Москва : Стандартиформ, 2016. – 18 с.

57. Майстренко В. Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. – Москва : Химия, 1996. – 319 с.
58. Gründler P. Chemical sensor : An Introduction for Scientists and Engineers / P. Gründler. – Berlin : Springer, 2007. – 274 p.
59. Золотов Ю. А. Химические сенсоры / Ю. А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45, № 8. – С. 1255-1258.
60. Баника Ф.-Г. Химические и биологические сенсоры: основы и применения / Ф.-Г. Баника. – Москва : Техносфера, 2014. – 880 с.
61. Власов Ю. Г. Химические сенсоры: история создания и тенденции развития / Ю. Г. Власов // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47, № 1. – С. 114-117.
62. Каттралл Р. В. Химические сенсоры / Р. В. Каттралл. – Москва : Научный мир, 2000. – 144 с.
63. Калач А. В. Искусственные нейронные сети – вчера, сегодня, завтра / А. В. Калач, Я. И. Коренман, С. И. Нифталиев. – Воронеж : Издательство ВГТА, 2002. – 291 с.
64. Химические сенсоры и их системы / Ю. Г. Власов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 9. – С.900-919.
65. Петрухин О. М. Сенсоры в аналитической химии / О. М. Петрухин, О. О. Максименко // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 3-6.
66. Шведене Н. В. Ионоселективные электроды / Н. В. Шведене // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 5. – С. 60-65.
67. Ефременко Ю. И. Химические сенсоры в системе анализа пищевых продуктов / Ю. И. Ефременко, О. Я. Мезенова // Известия КГТУ. – 2012. – № 25. – С. 68-74.
68. Ефременко Ю. И. Химические сенсоры на основе полианилина для обнаружения триметиламина при определении свежести рыбы / Ю. И.

Ефременко, О. Я. Мезенова // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2013. – № 1. – С. 113-116.

69. Обзор применения современных систем типа «электронный нос» для анализа качества пищевых продуктов / Н. И. Кечкина [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 2. – С. 77-81.
70. Berna A. Metal oxide sensors for electronic noses and their application to foodanalysis / A. Berna // Sensors. – 2010. – № 10. – P. 3882-3910.
71. Демидов Д. Э. Новый экспресс-тест «4 сенсор» – высокоточный контроль молока на четыре группы антибиотиков / Д. Э. Демидов // Молочная промышленность. – 2012. – № 8. – С. 45-48.
72. Волоконно-оптические датчики. Вводный курс для инженеров и научных работников / под ред. Э. Удда. - Москва : Техносфера, 2008. - 518 с.
73. Эггинс Б. Р. Химические и биологические сенсоры / Б. Р. Эггинс. – Москва : Техносфера, 2005. – 336 с.
74. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики / В. В. Малов. – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 272 с.
75. Sauerbrey G. G. Messung von plattenschwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrom-modulation / G. G. Sauerbrey // Zeitschrift für Physik. – 1964. – Bd. 178. – P. 457-471.
76. Коренман Я. И. Подходы к анализу пищевых продуктов. Разработка масс-чувствительных сенсоров / Я. И. Коренман, Т. А. Кучменко // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 4. – С. 34-42.
77. Смагина Н. Н. Сенсорометрическая оценка качества и безопасности пищи / Н. Н. Смагина, Т. А. Кучменко // Материалы 41-й Отчетной научной конференции за 2002 год. – Воронеж, 2003. – Ч. 2. – С. 192.
78. Применение пьезосенсоров для анализа апельсинового сока / Т. А. Кучменко [и др.] // Сенсор. – 2004. – № 1. – С. 46-56.
79. Кучменко Т. А. Применение пьезокварцевых сенсоров для экспресс-оценки фальсификации яблочного сока / Т. А. Кучменко, Р. П. Лисицкая, Ю. А. Стеганцева // Сенсор. – 2006. – № 2. – С. 39-45.

80. Асанова Ю. А. Идентификация искусственных ароматизаторов в йогуртах и молочных напитках с применением масс-метрических сенсоров / Ю. А. Асанова, Ю. Х. Шогенов, Т. А. Кучменко // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. – Екатеринбург : Издательство УрГУ, 2005. – С. 55-56.
81. Кучменко Т. А. Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газов / Т. А. Кучменко, Р. П. Хоперская, Ю. И. Стрельникова // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 399-405.
82. Зяблов А. Н. Импедансная модель функционирования пьезокварцевого сенсора в системе «сенсор-селективное покрытие-жидкая фаза» / А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 5. – С. 695-703.
83. Martin S. J. Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading / S. J. Martin, V. E. Granstaff, G. C. Frye // Analytical Chemistry. – 1991. – Vol. 63, № 20. – P. 2272-2281.
84. Kanazawa K. K. Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid / K. K. Kanazawa, J. G. Gordon // Analytical Chemistry. – 1985. – Vol. 57. – P. 1770-1771.
85. Власов Ю. Г. Электронный язык – мультисенсорная система на основе массива неселективных сенсоров и методов распознавания образов / Ю. Г. Власов, А. В. Легин, А. М. Рудницкая // Ионный обмен и ионометрия. – 2000. – № 10. – С. 145-160.
86. McCallum J. J. Piezoelectric devices for Mass and Chemical Measurements: an update / J. J. McCallum // Analyst. – 1989. – Vol. 114. – P. 1173-1189.
87. Minunni M. A piezoelectric quartz crystal as a direct affinity sensor / M. Minunni, P. Skladal, M. Mascini // Analytical Letters. – 1994. – Vol. 27. – P. 1475-1487.
88. Зяблов А. Н. Определение аминокислот в водных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-

импринтированных полимеров : дис. ... док. хим. наук: 02.00.02./ А. Н. Зяблов. – Воронеж, 2014. – 371 с.

89. Определение аминокислот в водных растворах по изменению частоты колебаний пьезосенсора / И. А. Локтева [и др.] // Системный анализ и управление в биомедицинских системах. – 2006. – Т. 5, № 4. – С. 933-935.
90. Селеменев В. Ф. Определение глицина и глицил-глицина в водных и спиртовых растворах с использованием акустического сенсора / В. Ф. Селеменев, А. Н. Зяблов, А. В. Калач // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 7. – С. 17-20.
91. Пьезорезонатор как детектор  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланина в водных растворах / А. Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 988-990.
92. Зяблов А. Н. Определение глицина и глицил-глицина в водных и спиртовых растворах с применением пьезорезонансного сенсора / А. Н. Зяблов, А. В. Калач, В. Ф. Селеменев // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 12. – С. 1313-1316.
93. Калач А. В. Сенсоры в анализе газов и жидкостей / А. В. Калач, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев. – Воронеж : ЛИО, 2011. – 240 с.
94. Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров. Сообщение 1. Анализ лекарственных препаратов, содержащих глицин / Ю. А. Жиброва [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 4. – С. 686-688.
95. Определение жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / И. А. Кривоносова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42, № 6. – С. 152-157.
96. Дуванова О. В. Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов, А. В. Фалалеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, вып. 4. – С. 691-695.

97. Ермолаева Т. Н. Пьезокварцевые биосенсоры для анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов и для клинической диагностики / Т. Н. Ермолаева, Е. Н. Калмыкова, О. Ю. Шашканова // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 17-27.
98. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
99. Абрамова Н. Ю. Исследование возможности применения фотополимеризуемых полиакрилатов в качестве ионселективных мембран химических сенсоров / Н. Ю. Абрамова, А. В. Братов, Ю. Г. Власов // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53, № 8. – С. 862-867.
100. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. Де Жен. – Москва : Мир, 1982. – 376 с.
101. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – Москва : Мир, 1986. – 488 с.
102. Борзенкова Н. В. Возможности искусственных рецепторов в повышении селективности определения субстратов оксидоредуктаз / Н. В. Борзенкова, И. А. Веселова, Т. Н. Шеховцова // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2012. – Т. 53, № 5. – С. 291-311.
103. Калач А. В. Введение в сенсорный анализ / А. В. Калач, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев. – Воронеж : Научная книга, 2007. – 164 с.
104. Ганшин В. М. От обонятельных моделей к «электронному носу». Новые возможности параллельной аналитики / В. М. Ганшин, А. В. Фесенко, А. В. Чебышев // Специальная техника. – 1999. – № 1-2. – С. 1-14.
105. Петров В. В. Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов / В. В. Петров, А. Н. Королев. – Таганрог : Издательство Технологического института Южного федерального университета, 2008. – 152 с.
106. Калач А. В. Органические оксиды как эффективные модификаторы пьезокварцевых резонаторов / А. В. Калач, А. И. Ситников // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47, № 9. – С. 10-13.

107. Пленки Ленгмюра-Блоджетт как эффективные модификаторы пьезокварцевых сенсоров / С. Н. Штыков [и др.] // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 396, № 4. – С. 511-514.
108. Применение пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве модификаторов пьезорезонансных сенсоров / С. Н. Штыков [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 5. – С. 544-548.
109. Single-walled carbon nanotubes nanocomposite microacoustic organic vapor sensors / M. Penza [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2006. – Vol. 26. – P. 1165-1170.
110. Калинина М. А. Ион-чувствительные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт дифильного циклена: селективность и регенерация / М. А. Калинина, В. В. Арсланов, С. З. Вацадзе // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 2. – С. 201-210.
111. Нифталиев С. И. Определение этилацетата и бутилацетата с применением модифицированных пьезосорбционных сенсоров / С. И. Нифталиев, С. Е. Плотникова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 6. – С. 840-847.
112. Штыков С. Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения / С. Н. Штыков, Т. Ю. Русанова // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 92-100.
113. Коренман Я. И. Пьезокварцевое микровзвешивание легколетучих органических растворителей на сквалане / Я. И. Коренман, Т. А. Кучменко, Д. А. Кудинов // Сенсор. – 2003. – № 1. – С. 19-23.
114. Неполярные модификаторы пьезосорбционных сенсоров для определения ацетона и этилацетата в воздухе / Я. И. Коренман [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003. – Т. 3, вып. 5. – С. 535-542.
115. Селективное определение формальдегида в воздухе пьезорезонансными сенсорами с покрытиями из природных высокомолекулярных



соединений / А. А. Звягин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 7. – С. 9-12.

116. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / А. Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 1. – С. 93-95.
117. Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров. Сообщение 2. Анализ морфологии поверхности пленки коллоксилина / Ю. А. Жиброва [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 5. – С. 853-857.
118. Анализ морфологии поверхности модифицированного пьезокварцевого резонатора / А. Н. Зяблов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, вып. 5. – С. 869-874.
119. Бондаревский А. С. Биомимические сенсоры с рецепторными покрытиями на основе полимеров с молекулярными отпечатками / А. С. Бондаревский, Т. Н. Ермолаева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, вып. 1. – С. 171-179.
120. Влияние соотношения функциональный мономер–темплат в предполимеризационной смеси на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений / С. Г. Дмитриенко [и др.] // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2006. – Т. 47, № 2. – С. 210-217.
121. Зяблов А. Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров / А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 1. – С. 172-175.
122. Гендриксон О. Д. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе / О. Д. Гендриксон, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев // Успехи биологической химии. – 2006. – Т. 46. – С. 149-192.
123. Ермолаева Т. Н. Микро- и наночастицы полимеров с молекулярными отпечатками – синтез, характеристика и применение в пьезокварцевых сенсорах / Т. Н. Ермолаева, В. Н. Чернышова, О. И. Бессонов //

Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, вып. 3. – С. 345-365.

124. Благутина В. В. Отпечатки молекул / В. В. Благутина // Химия и жизнь. – 2011. – № 3. – С. 2-8.
125. Попов С. А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений / С. А. Попов // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 130.
126. Murray R. W. Chemically modified electrodes. Molecular design for electroanalysis / R. W. Murray, A. G. Erving, R. A. Durst // Analytical Chemistry. – 1987. – Vol. 59, № 5. – P. 379-390.
127. Семилетова Е. С. Термогравиметрический анализ полимеров с молекулярным отпечатком валина / Е. С. Семилетова, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, вып. 5. – С. 734-738.
128. Пьезокварцевые сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками – формирование распознающего слоя на поверхности электрода сенсора / Т. Н. Ермолаева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, вып. 2. – С. 151-167.
129. Мишина А. А. Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками глицина на основе полиамидокислоты и коллоксилина / А. А. Мишина, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 4. – С. 20-24.
130. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург : Профессия, 2006. – 623 с.
131. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / О. В. Дуванова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 6. – С. 884-890.

132. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / А. Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 1. – С. 93-95.
133. Крутько Э. Т. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. – 2013. – № 4 : Химия, технология органических веществ и биотехнология. – С. 145-149.
134. Изучение механизма термохимической реакции полиимидов с гидроксильными группами методами колебательной спектроскопии и квантовой химии / О. Ю. Русакова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – № 9. – С. 1542-1551.
135. Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов [и др.] // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 4. – С. 438-441.
136. Зяблов А. Н. Детектирование аминокислот в препарате «ВСАА» пьезокварцевыми сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, Т. С. Моничева, В. Ф. Селеменев // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 46, № 4. – С. 406-409.
137. Определение пальмитиновой и олеиновой кислот в составе триацилглицеринов растительных масел с использованием пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками / И. А. Кривоносова [и др.] // Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции. – 2016. – № 1 (6). – С. 73-78.
138. Определение масляной и пропионовой кислот в водно-этанольных растворах с помощью модифицированных пьезоэлектрических сенсоров / С. Ю. Никитина [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2015 : материалы 7-й Всероссийской конференции. – Воронеж, 2015. – С. 526-527.
139. Кривоносова И. А. Разработка сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками для определения карбоновых кислот в

- жидкостях / И. А. Кривоносова, А. Н. Зяблов // Кинетика и динамика обменных процессов : 5-й Всероссийский симпозиум с международным участием : тезисы докладов. – Москва, 2016. – С. 98-99.
140. Индикаторы : в 2 т. / ред. Э. Бишоп; пер. с англ. И. В. Матвеевой под ред. И. Н. Марова. – Москва : Мир, 1976. – Т. 1. – 496 с.
141. Индикаторы : в 2 т. / ред. Э. Бишоп; пер. с англ. И. В. Матвеевой под ред. И. Н. Марова. – Москва : Мир, 1976. – Т. 2. – 446 с.
142. Мчедлов-Петросян Н. О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? / Н. О. Мчедлов-Петросян // Вестник Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина. Сер. Химия. – 2004. – Т. 626, № 11 (34). – С. 221-313.
143. Гордон П. Ф. Органическая химия красителей / П. Ф. Гордон, П. Грегори. – Москва : Мир, 1987. – 344 с.
144. Рамазанова Г. Р. Сорбция пищевых красителей на пенополиуретане и оксиде алюминия / Г. Р. Рамазанова, Т. И. Тихомирова, В. В. Апяри // Вестник Московского государственного университета. Сер. 2. Химия. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 196-202.
145. Кислотно-основные цветометрические характеристики пищевого красителя Желтый «Солнечный закат» / А. Н. Чеботарев [и др.] // Вестник Одесского национального университета. Химия. – 2014. – Т. 19, № 2 (50). – С. 50-57.
146. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – Москва : Химия, 1984. – 589 с.
147. Венкатараман К. Химия синтетических красителей : [в 2 т.] / К. Венкатараман. – Ленинград : Госхимиздат, 1957. – Т. 2. – С. 804–1664.
148. Чекалин М. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов / М. А. Чекалин, Б. В. Пассет, Б. А. Иоффе. – Ленинград : Химия, 1980. – 472 с.
149. Головина А. П. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ / А. П. Головина, Л. В. Левшин. – Москва : Химия, 1978. – 245 с.

150. Красовицкий Б. М. Органические люминофоры /Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. – Москва : Химия, 1984. – 334 с.
151. Хальзова С. А. Определение синтетических красителей методом ТСХ / С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, вып. 3. – С. 544-547.
152. Герасимов А. В. Идентификация окрашенных веществ в тонкослойной хроматографии с применением компьютерной обработки / А. В. Герасимов, И. И. Малахова, В. Д. Красиков // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 10. – С. 1640-1644.
153. Способ определения глицина в водных растворах: пат. 2282185 Рос. Федерация : МПК G01N 31/00, G01N 27/00, C07C 229/08 / А. В. Калач [и др.] ; заявитель и патентообладатель Воронежская государственная технологическая академия. – № 2005121883/04 ; заявл. 11.07.05 ; опубл. 20.08.06, Бюл № 23. – 6 с.
154. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. – Ленинград : Наука, 1983. – 328 с.
155. Бессонов М. И. О температурах переходов ароматических полиимидов и физических основах их химической классификации / М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, М. М. Котон // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1978. – Т. 20, № 2. – С. 347-353.
156. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты / О. В. Дьяконова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, вып. 6. – С. 824-831.
157. Оценка свойств молекулярно-импринтированных полимеров для определения жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами /О. В. Дуванова [и др.] //Вестник Воронежского аграрного университета. Технические науки. – 2014. – № 3 (42). – С. 147-157.
158. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / К. У. Бюллер. – Москва : Химия, 1984. – 1056 с.
159. Пьезосенсор на основе полимеров с молекулярным отпечатком аминокислот : пат. на полезную модель 102264 Рос. Федерация, МПК

G01N27/12 / А. Н. Зяблов [и др.] ; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2010142819/28 ; заявл. 19.10.10 ; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5. – 6 с.

160. Казицына Л. А. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – Москва : Высшая школа, 1971. – 264 с.
161. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – Москва : Техносфера, 2009. – 528 с.
162. Тарутина Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарутина, Ф. О. Позднякова. – Ленинград: Химия, 1986. – 248 с.
163. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – Москва : Мир, 1982. – 328 с.
164. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж. Бранд. – Москва : Мир, 1967. – 280 с.
165. Венкатараман К. Аналитическая химия синтетических красителей / К. Венкатараман. – Ленинград : Химия, 1979. – 576 с.
166. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.
167. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул /Л. Беллами. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1971.–318с.
168. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / А. В. Васильев [и др.]. – Санкт-Петербург : СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
169. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических веществ : справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – Москва : МГУ, 2012. – 55 с.
170. Шимако Н. А. Инфракрасные ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических эфиров / Н. А. Шимако, М. В. Шишкина. – Москва : Наука, 1987. – 125 с.
171. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В. А. Углянская [и др.]. – Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 1989. – 208 с.
172. Silverstein R. M. Spectrometric Identification of Organic Compounds / R. M. Silverstein, F. X. Webster. – New York : John Wiley & Sons, Inc., 1997. – 326 p.

173. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Москва : Техносфера, 2004. – 143 с.
174. Аверко-Антонович И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович. – Казань : КГТУ, 2002. – 604 с.
175. Программное обеспечение ФемтоСкан Онлайн / Г. Б. Мешков, О. В. Сеницына, А. С. Филонов, И. В. Яминский ; правообладатель ООО НПП «Центр перспективных технологий». - Государственный контракт № 02.514.11.4102 от 24 нояб. 2008 г.
176. Хлынина Н. Г. Изучение сорбционных свойств сорбентов в статических условиях / Н. Г. Хлынина, И. С. Алексейко // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2008. – № 1. – С. 92-99.
177. Кудринская В. А. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В. А. Кудринская, С. Г. Дмитриенко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 6. – С. 824-829.
178. Рамазанова Г. Р. Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Г. Р. Рамазанова. – Москва, 2016. – 186 с.
179. Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор–твердый адсорбент» : методические указания к лабораторной работе № 8 / сост. С. Н. Яшкин, Л. В. Кольцов, М. А. Лосева. – Самара, 2012. – 14 с.
180. Гершензон Е. М. Молекулярная физика / Е. М. Гершензон, Н. Н. Малов, А. Н. Мансуров. – Москва : Академия, 2000. – 274 с.
181. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – Москва : Мир, 1986. – 488 с.
182. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва : Мир. – 1984. – 310 с.
183. Яшкин С. Н. Адсорбционные свойства поверхности углеродных материалов в области предельно малых заполнений / С. Н. Яшкин, А. А. Светлов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 2. – С. 213-228.

184. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – Москва : Мир, 1994. – 267 с.
185. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества / В. В. Налимов. – Москва : Физматгиз, 1960. – 431 с.
186. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа : Методы обнаружения и оценки ошибок / А. К. Чарыков. – Ленинград : Химия, 1984. – 168 с.
187. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – Москва : Химия, 1964. – 180с.
188. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии /О. В. Свердлова. – Ленинград : Химия,1985. – 248 с.
189. Слюсарева Е. А. Фотоника флуороновых красителей в гомогенных и гетерогенных биополимерных средах : дис. ... док. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Е. А. Слюсарева. – Красноярск, 2014. – 230 с.
190. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Ленинград : Госхимиздат, 1960. – 757 с.
191. Русанова Т. Ю. Золь-гель материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда как чувствительные элементы оптических сенсоров рН / Т. Ю. Русанова, Н. А. Левина, С. Н. Штыков // Известия Саратовского университета. – 2009. – Т. 9, № 1. – С. 7-12.
192. Marchese L. Structure of the surface sites of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  as determined by high-Resolution transmission electron microscopy, computer modeling and infrared spectroscopy of adsorbed CO / L. Marchese, S. Bordiga, S. Coluccia // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1993. – Vol. 89. – P. 3483-3491.
193. Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – Москва : Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
194. Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – Москва : Мир, 1973. – 184 с.



195. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации / О. В. Дьяконова [и др.] // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 72, № 7. – С. 1275-1279.
196. Киселев В. Я. Адсорбция на границе раздела твердое тело–раствор / В. Я. Киселев, В. М. Комаров. – Москва : МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 81 с.
197. Липатов Ю. З. Адсорбция полимеров / Ю. З. Липатов, Л. С. Сергеева. – Киев : Наукова думка, 1972. – 196 с.
198. Адсорбция белков и красителей на полиэтилентерефталатных трековых мембранах, модифицированных полимерами / Н. В. Митрофанова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 2. – С. 248-251.
199. Крутько Э. Т. Химическая модификация полипиромеллитимида / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 1. – С. 33-46.
200. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты / С. Г. Дмитриенко [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 1. – С. 18-23.
201. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. – Москва : Химия, 2001. – 263 с.
202. РМГ 76-2014. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – Введ. 2016-01-01. – Москва : Стандартиформ, 2016. – 114 с.
203. ГОСТ Р 52470-2005. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. – Введ. 2007-01-01. – Москва : Стандартиформ, 2006. – 27 с.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Таблица 1.** Спектрофотометрические характеристики синтетических красителей [203]

Наименование синтетического красителя	Растворитель	$\lambda$ , нм	$E_{1\%}^{1\text{см}}$ *
Тартразин, E102	Дистиллированная вода	426	530
Желтый «солнечный закат», E110	Дистиллированная вода	485	555
Азорубин, E122	Дистиллированная вода	516	510
Амарант, E123	Дистиллированная вода	520	440
Понсо 4R, E124	Дистиллированная вода	505	430
Эритрозин, E127	Дистиллированная вода	526	1100
Красный 2G, E128	Дистиллированная вода	532	620
Красный очаровательный AC, E129	Дистиллированная вода	504	540
Синий патентованный V, E131	Дистиллированная вода	638	2000
Индигокармин, E132	Дистиллированная вода	610	480
Синий блестящий FCF, E133	Дистиллированная вода	630	1630
Зеленый S, E142	Дистиллированная вода	632	1720

\* Удельный коэффициент светопоглощения

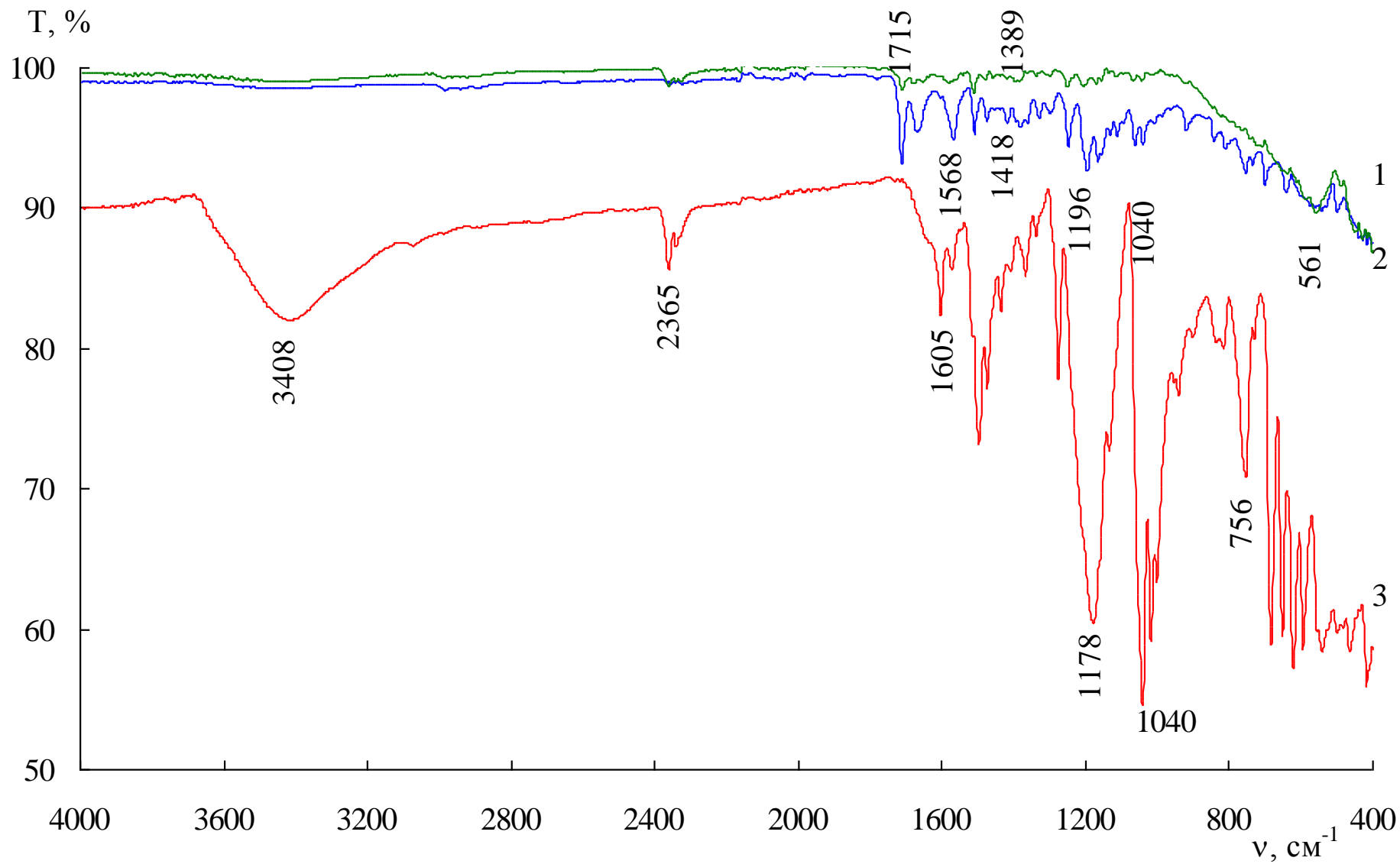
**Таблица 2.** Значение Rf стандартных синтетических красителей (бутанол-этилацетат- ледяная уксусная кислота-вода (5:3:3:3))

Краситель	Индекс	Rf	Краситель	Индекс	Rf
Тартразин	E102	0,23±0,03	Очаровательный красный AC	E129	0,66±0,07
Желтый «солнечный закат»	E110	0,53±0,05	Синий патентованный V	E131	0,58±0,06
Азорубин, кармуазин	E122	0,63±0,05	Индигокармин*	E132	0,81±0,08
Амарант	E123	0,54±0,08	Синий блестящий FCF	E133	0,29±0,05
Понсо 4R	E124	0,23±0,02	Зеленый S	E142	0,36±0,05
Эритрозин	E127	0,91±0,08			

\*Изобутанол–этанол–аммиак–вода (10:20:1:10) [28]

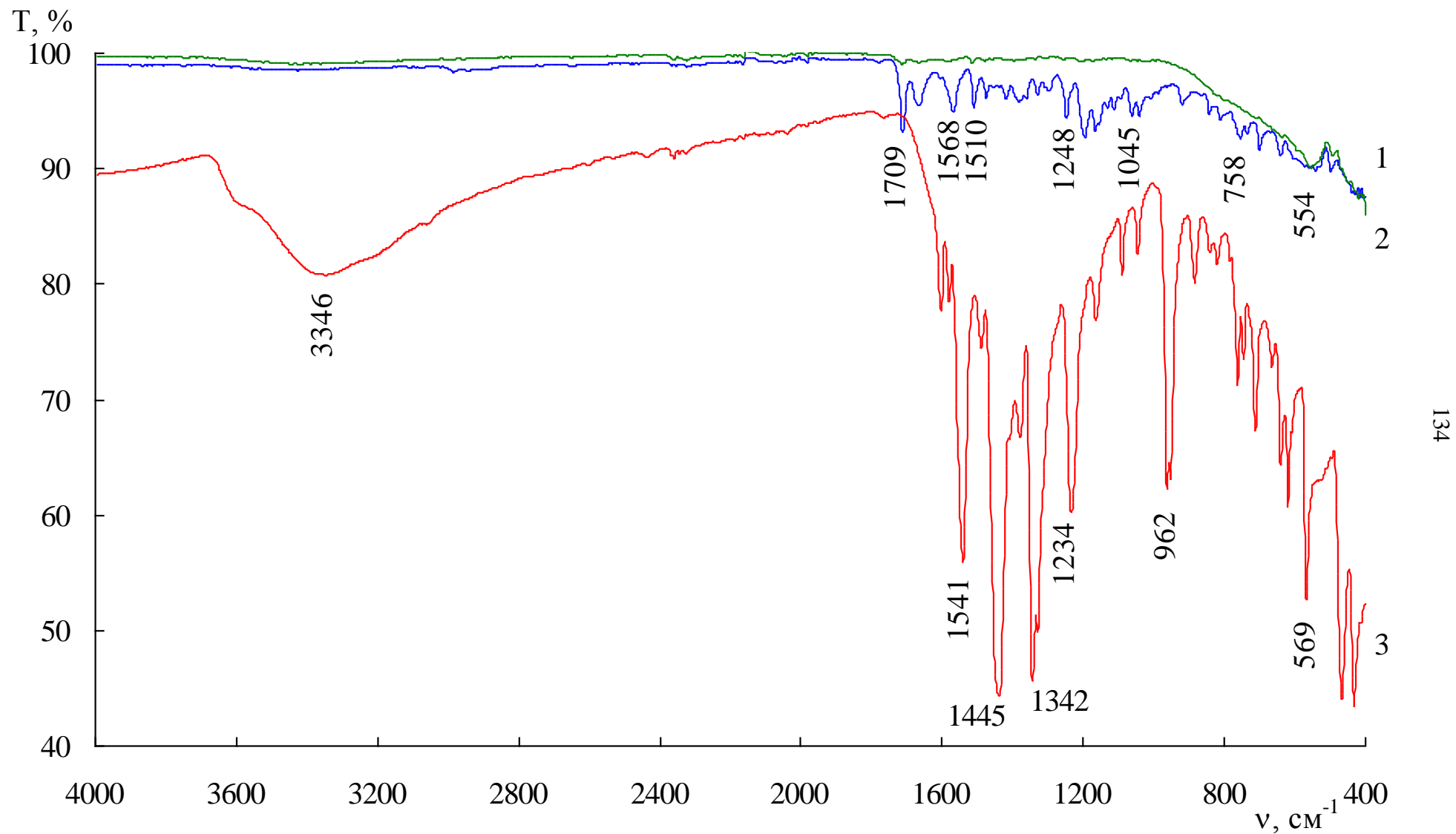
**Таблица 3.** Частоты поглощения групп атомов в оксиде алюминия и оксиде алюминия с адсорбированным красителем

Отнесение колебаний	Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$					
	[193]	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{E122}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{E127}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{E131}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{E132}$
$\nu$ сорбированной воды и OH-групп	3750-3000	2984	-	-	-	-
$\nu$ OH межслоевых гидроксидов, связанных H-связью	2400-1800	2359	2360	2378	2333	2052
$\delta$ адсорб. молекул $\text{H}_2\text{O}$	1640	1710, 1668	1691	1726	1637	-
$\nu$ O-(AlOH)H <sup>+</sup> БКЦ	1540	1566	1577	1579	-	-
$\nu$ OAl(OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ЛКЦ I типа	1610-1400	1508, 1473	1512	1512	-	1518
$\nu$ O <sub>2</sub> Al(OH) <sup>-</sup> ЛКЦ II типа	1445	1421	-	-	-	-
$\nu$ -O-Al-O <sup>-</sup> основные центры	1400-1300	1381	1396	1390	-	-
$\nu$ Al(OH) <sub>3</sub>	1282	1329, 1294	1255	1261	-	-
$\nu$ AlOOH	1160	1193, 1164	1213, 1168	-	-	-
$\delta$ OH в AlOH	1022-740	1058	1068	-	-	-
$\nu$ Al <sub>IV</sub> -O	900-850	916	-	-	-	-
$\nu$ Al <sub>VIII</sub> -O	480, 620, 735	495, 632, 752	717	-	634	-
$\delta$ OAl-O-H	810-610	808	-	-	-	-
$\nu$ Al-O	559-422	549	563	543	549	549



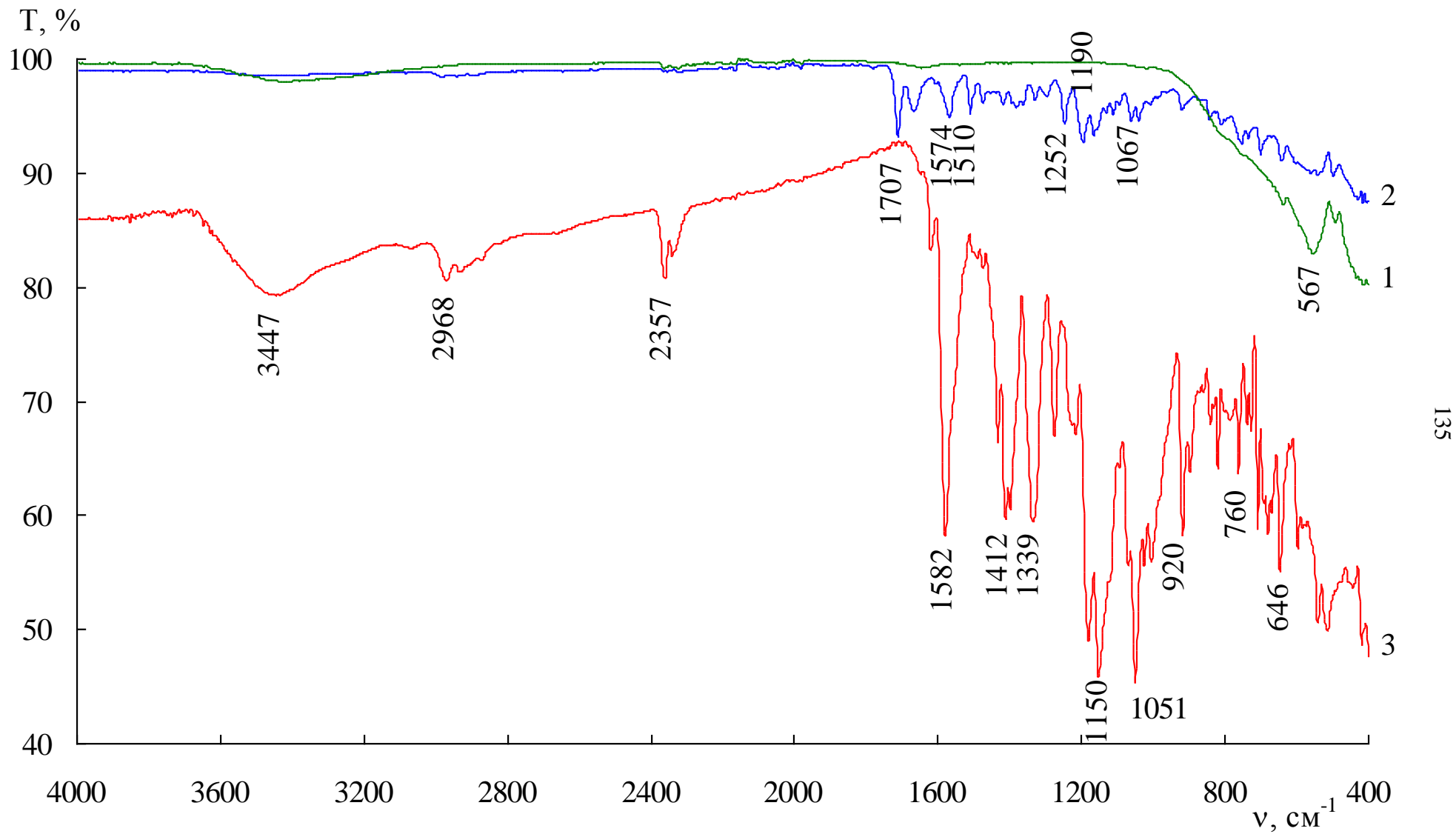
**Рис. 1.** ИК-спектр красителя азорубина (E122) и оксида алюминия

1 – оксид алюминия с адсорбированным красителем; 2 – оксид алюминия; 3 – краситель



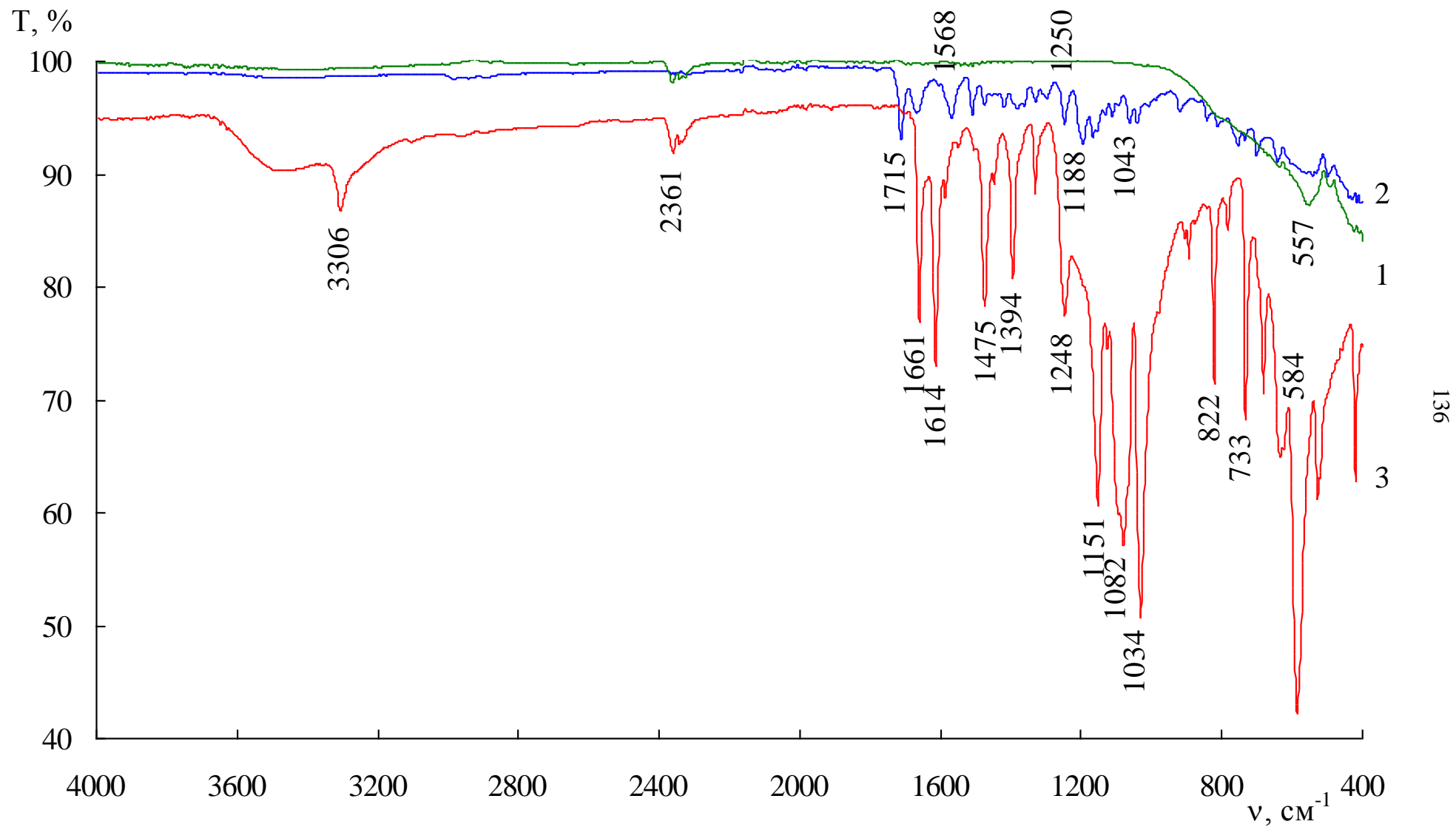
**Рис. 2.** ИК-спектр красителя эритрозина (E127) и оксида алюминия

1 – оксид алюминия с адсорбированным красителем; 2 – оксид алюминия; 3 – краситель



**Рис. 3.** ИК-спектр красителя синий патентованный V (E131) и оксида алюминия

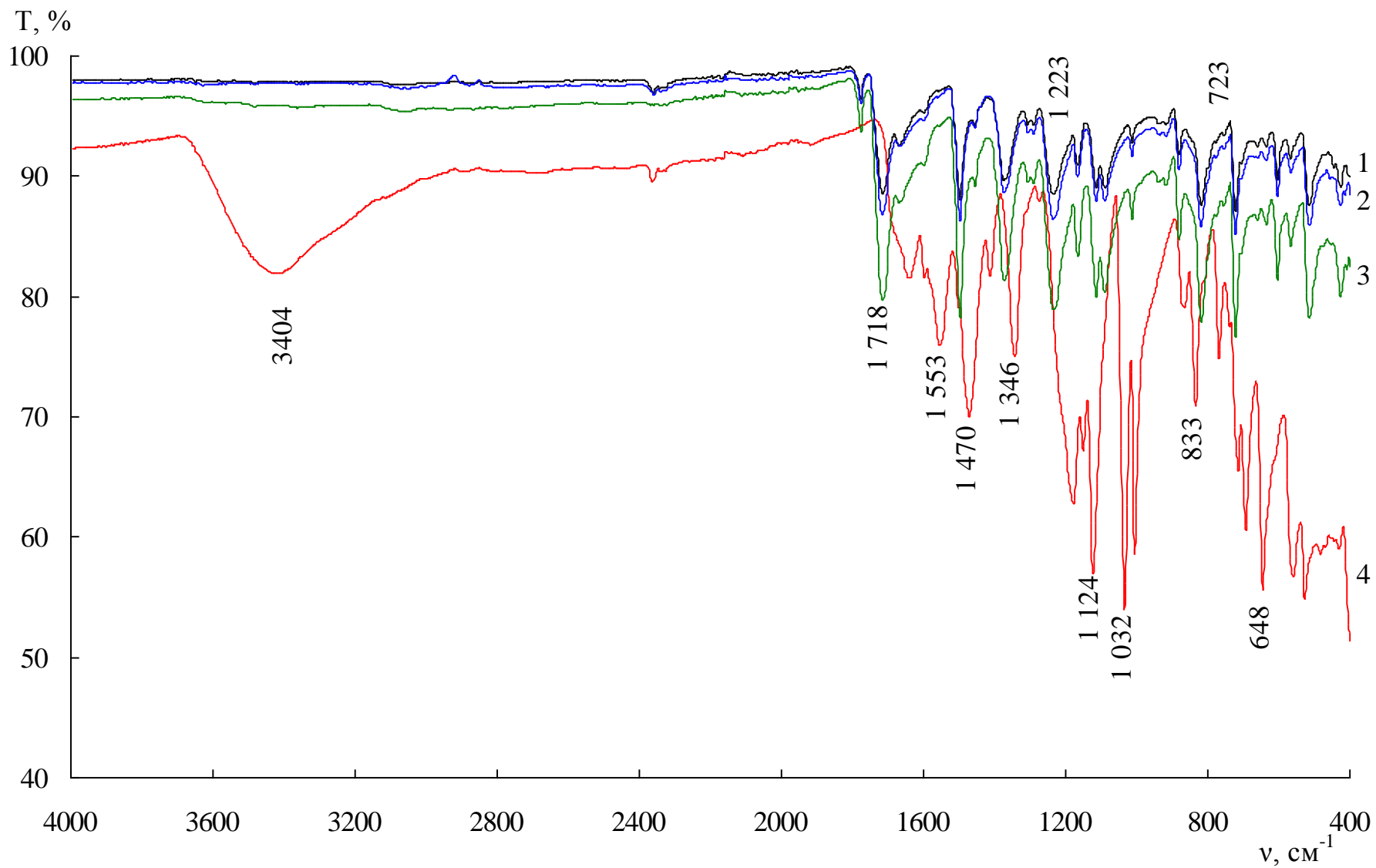
1 – оксид алюминия с адсорбированным красителем; 2 – оксид алюминия; 3 – краситель



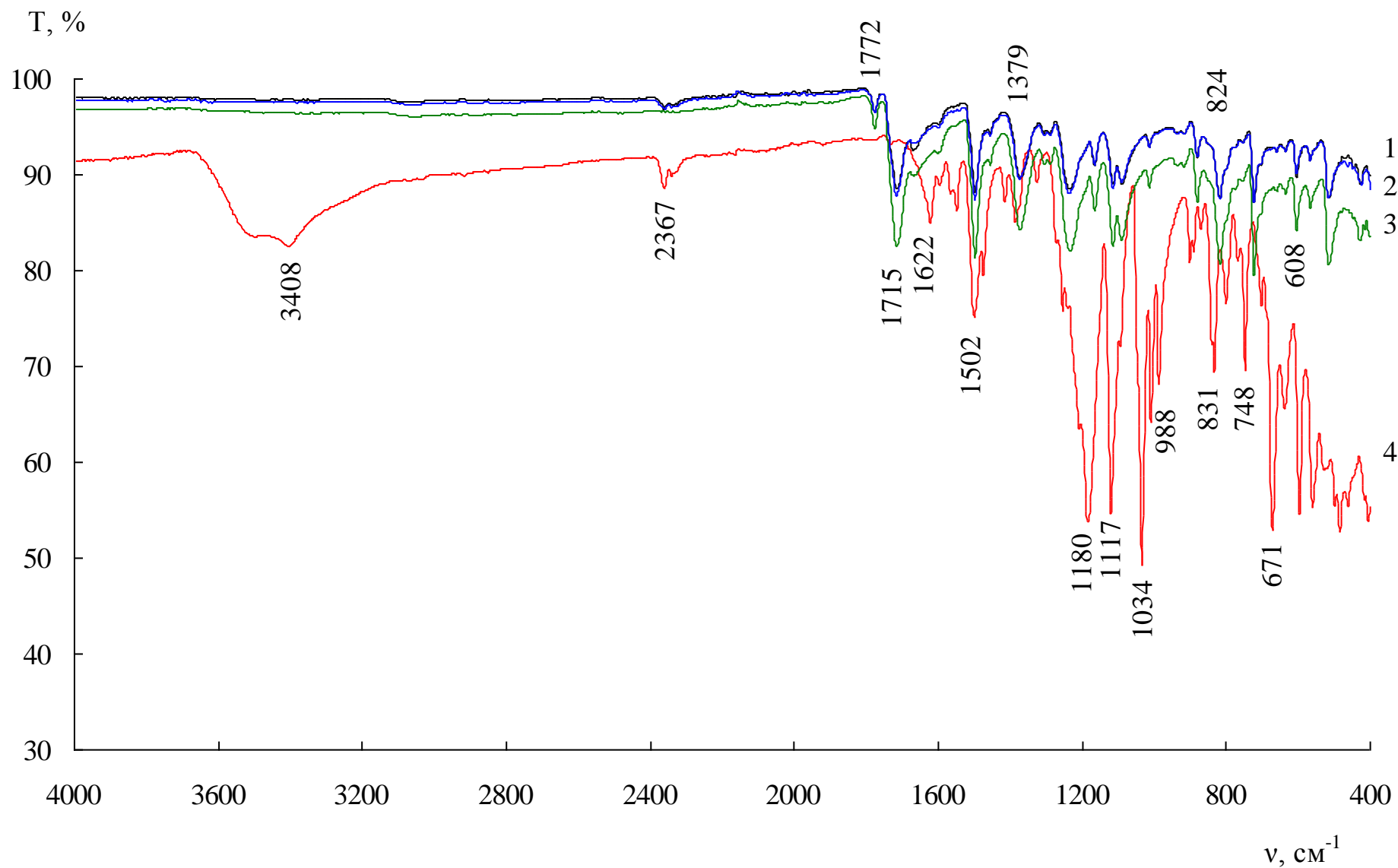
**Рис. 4.** ИК-спектр красителя индигокармина (E132) и оксида алюминия

1-оксид алюминия с адсорбированным красителем; 2- оксид алюминия; 3-краситель

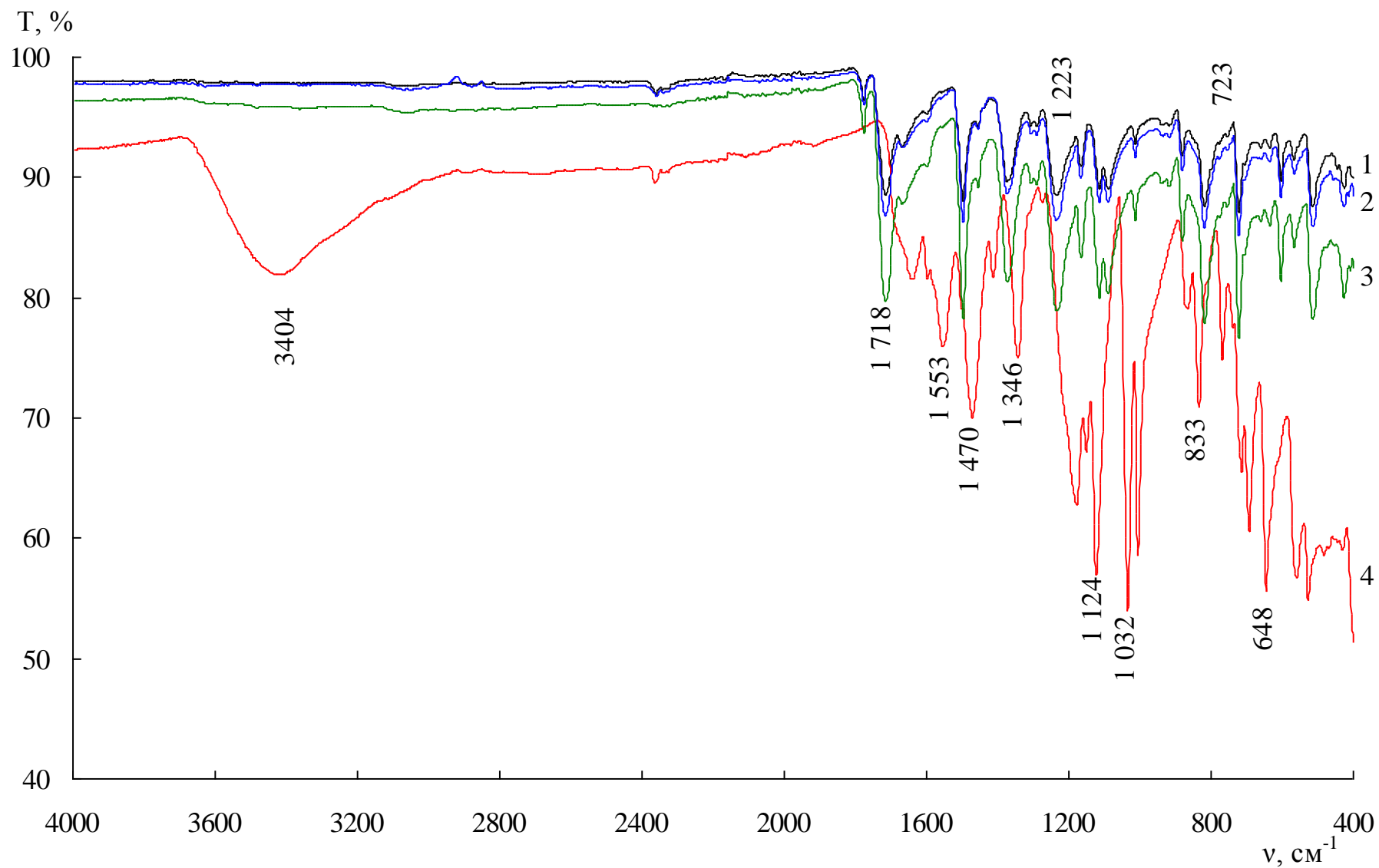




**Рис. 5.** ИК-спектр красителя тартразина (E102) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель

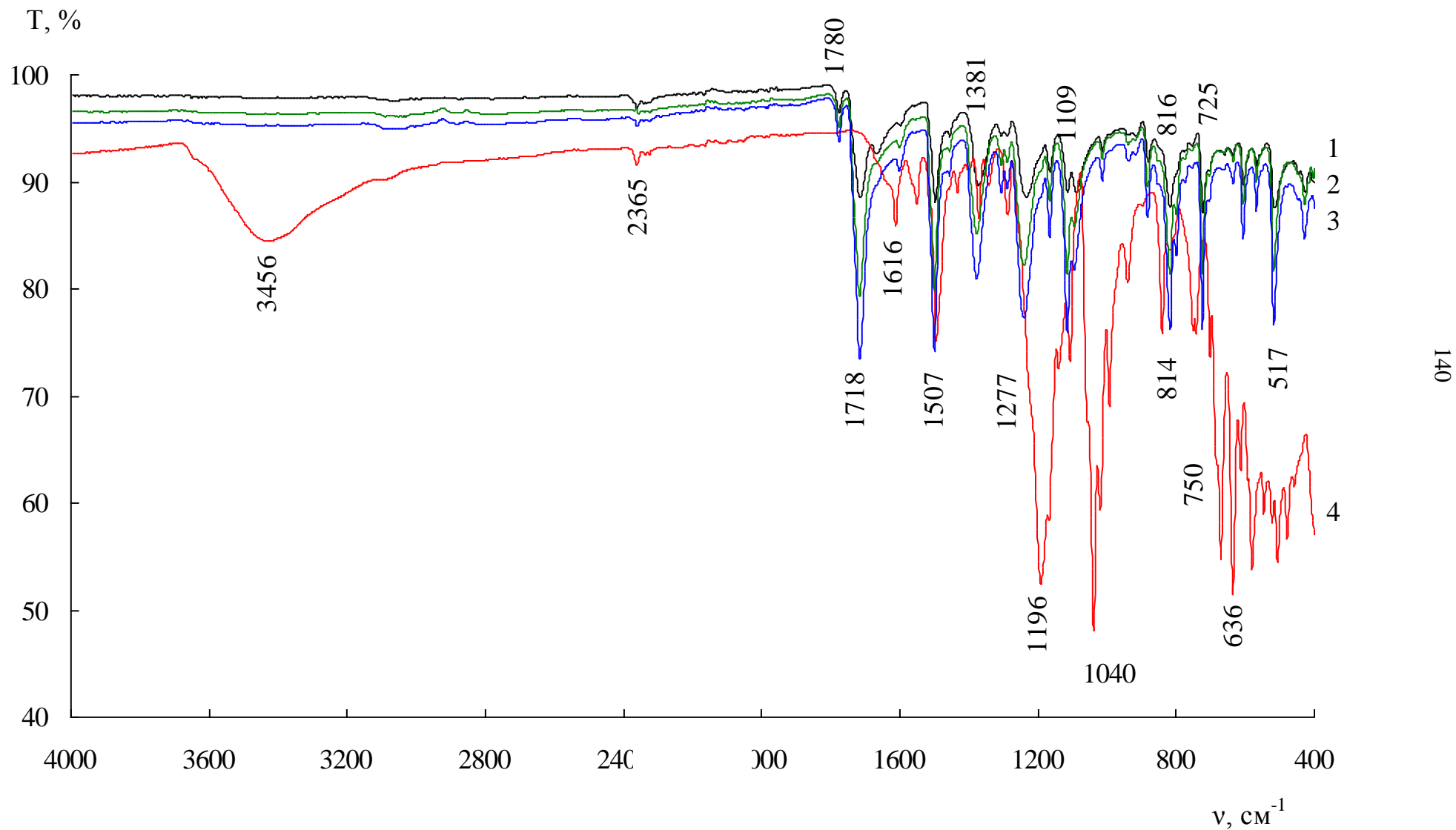


**Рис. 6.** ИК-спектр красителя желтого «Солнечный закат» (E110) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель



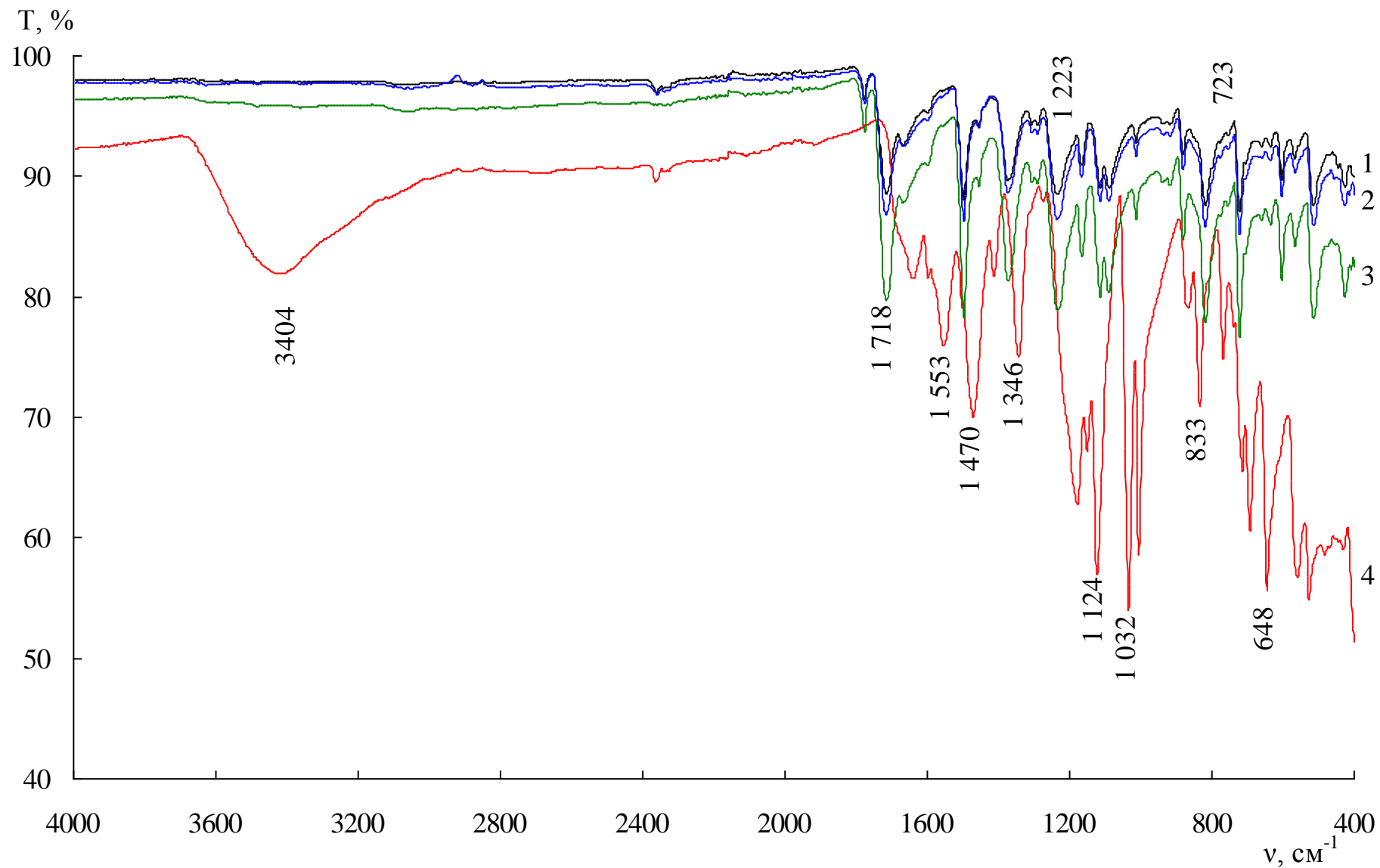
**Рис. 7.** ИК-спектр красителя азорубина (E122) и полимерных пленок на основе полиимида

1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель



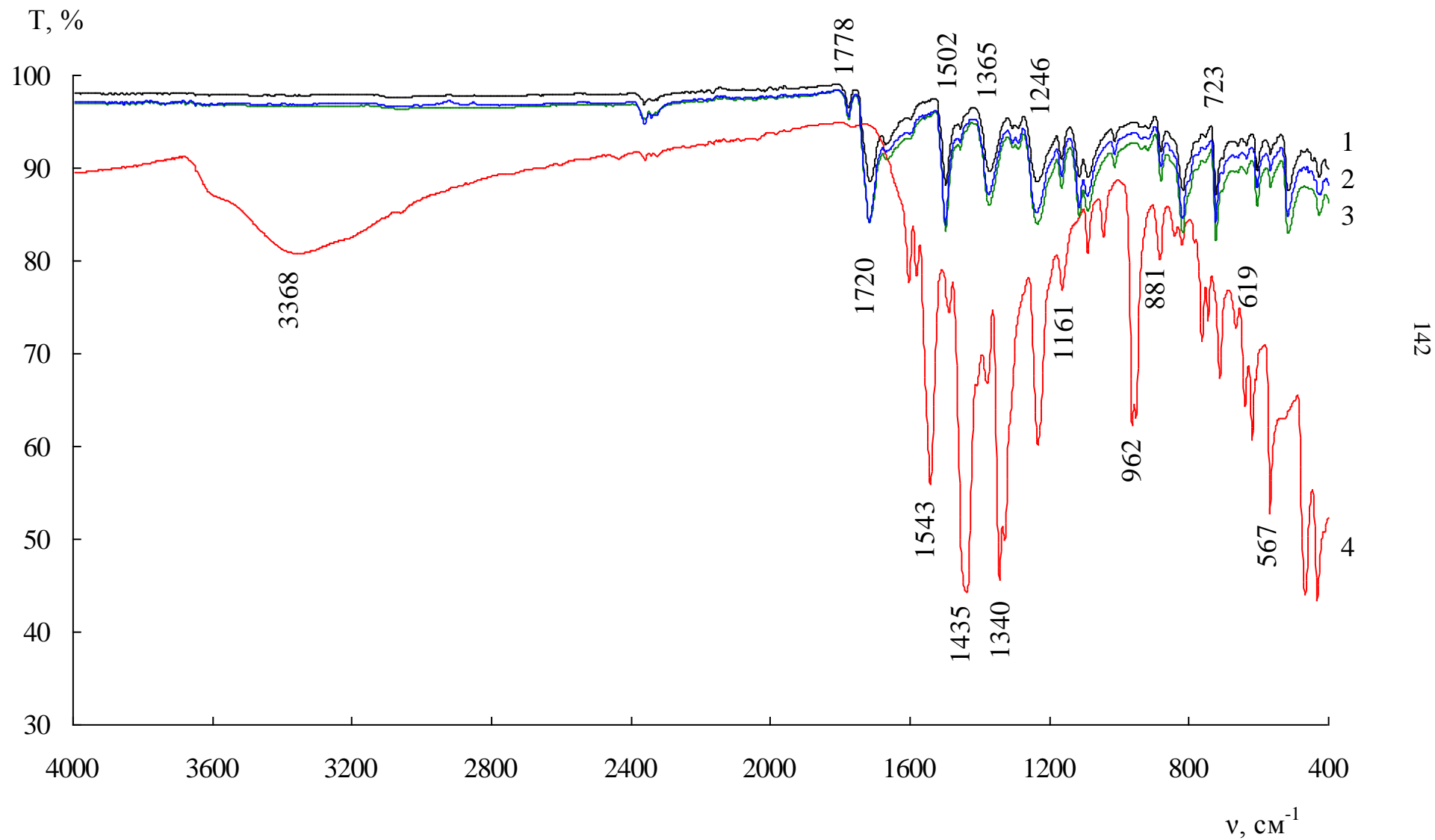
**Рис. 8.** ИК-спектр красителя амаранта (Е123) и полимерных пленок на основе полиимида

1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель

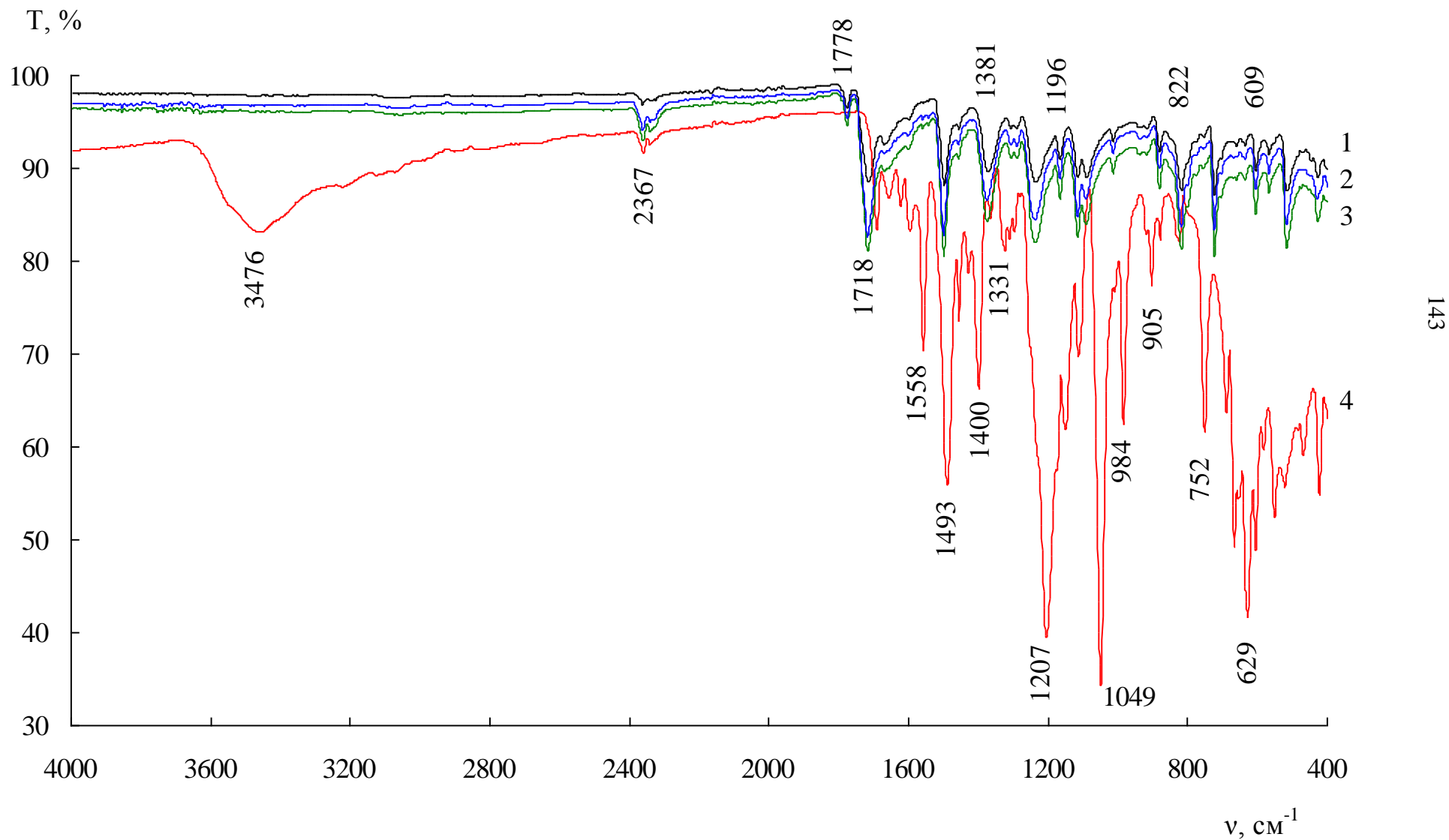


**Рис. 9.** ИК-спектр красителя понсо 4R (E124) и полимерных пленок на основе полиимида

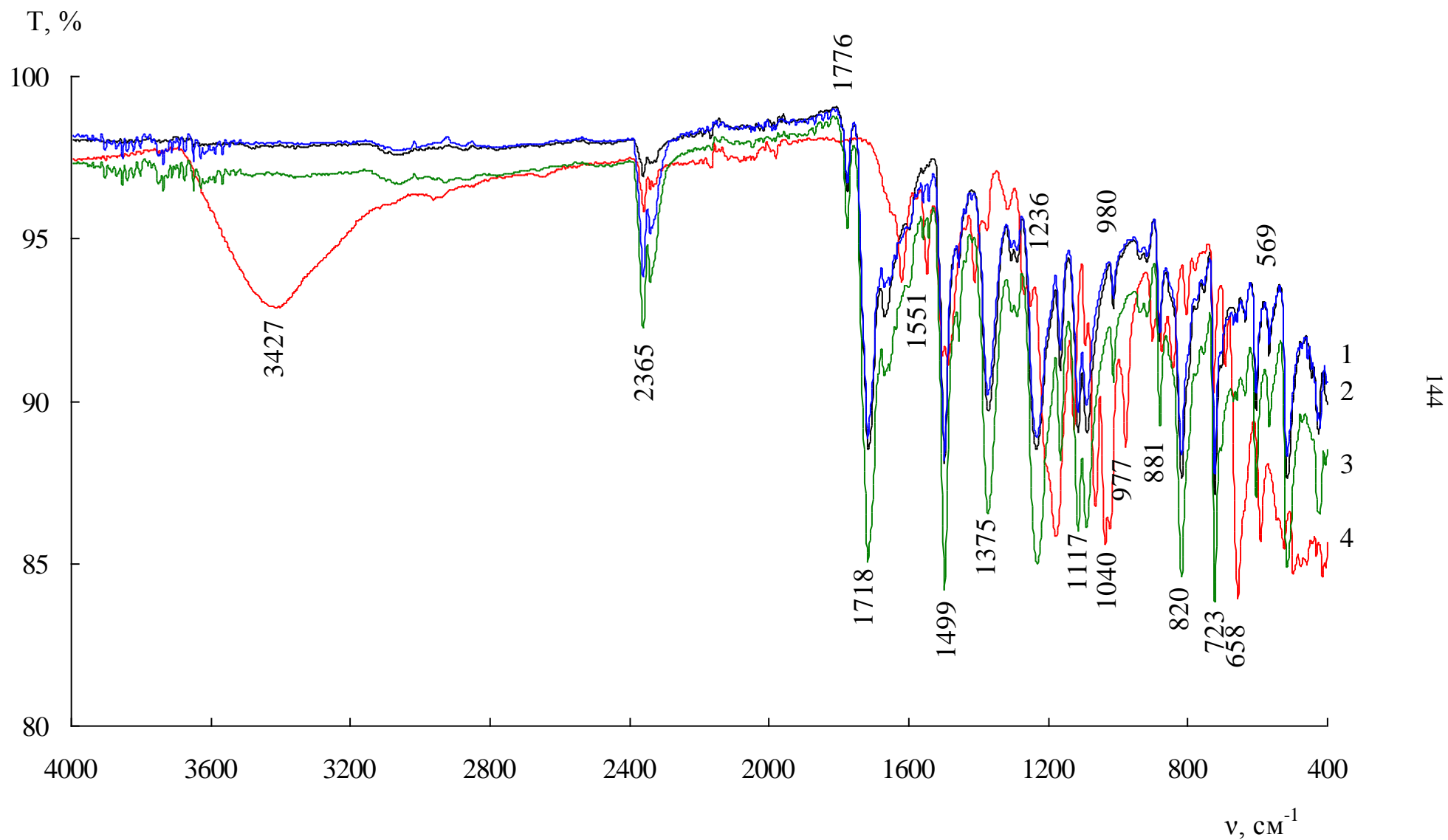
1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель



**Рис. 10.** ИК-спектр красителя эритрозина (E127) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель

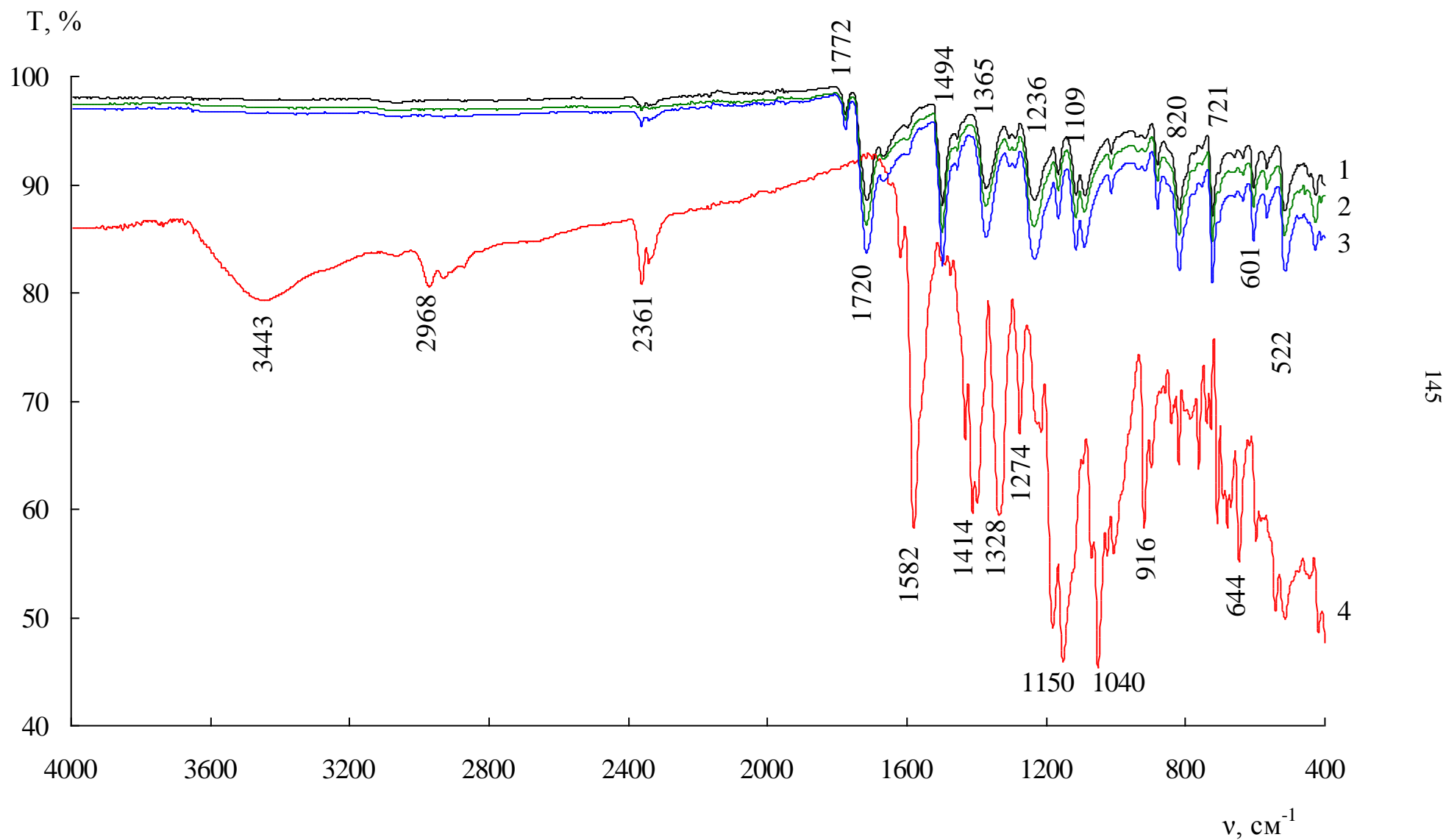


**Рис. 11.** ИК-спектр красителя красный 2G (E128) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель

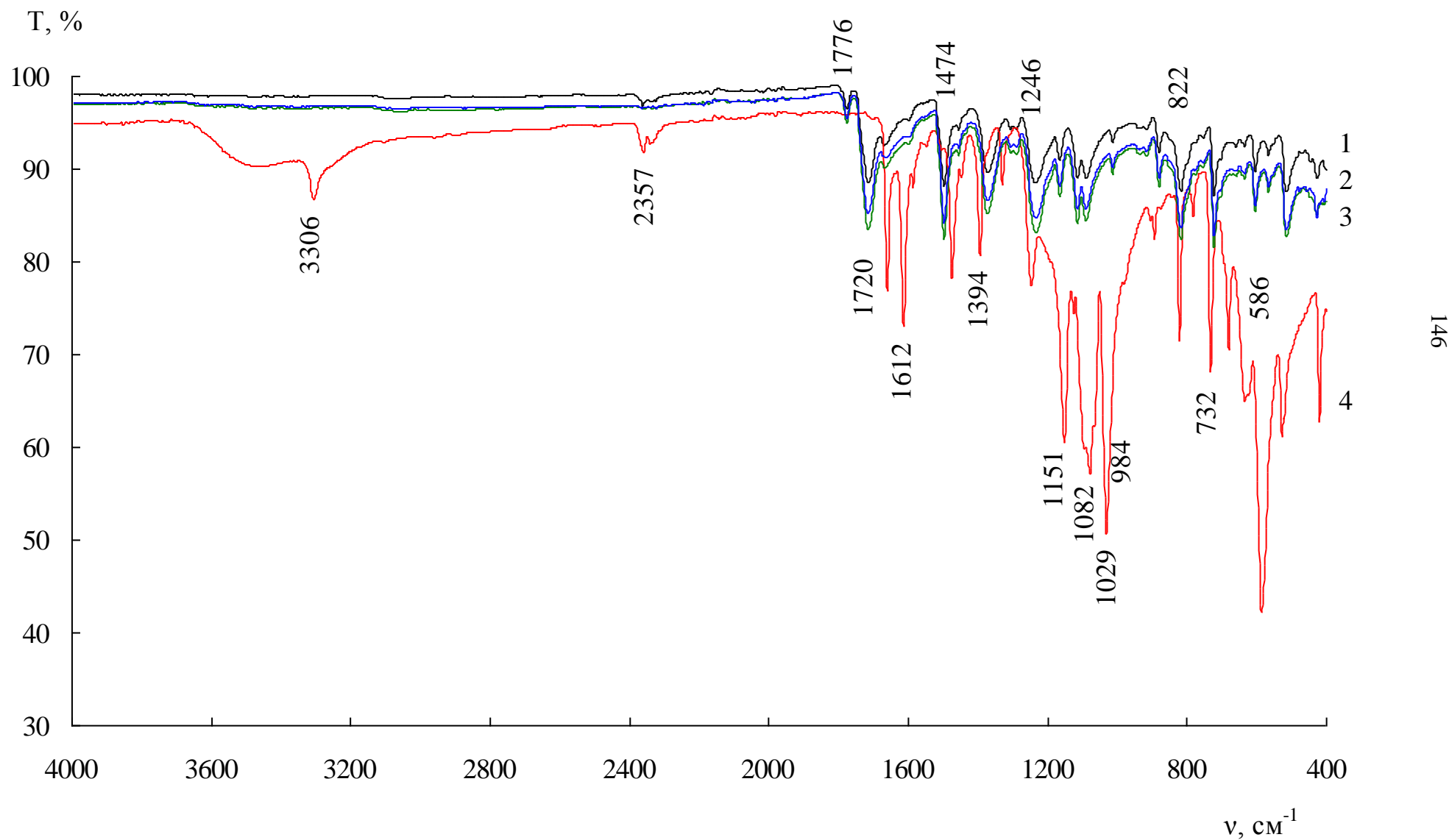


**Рис.12.** ИК-спектр красителя очаровательный красный АС (Е129) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель

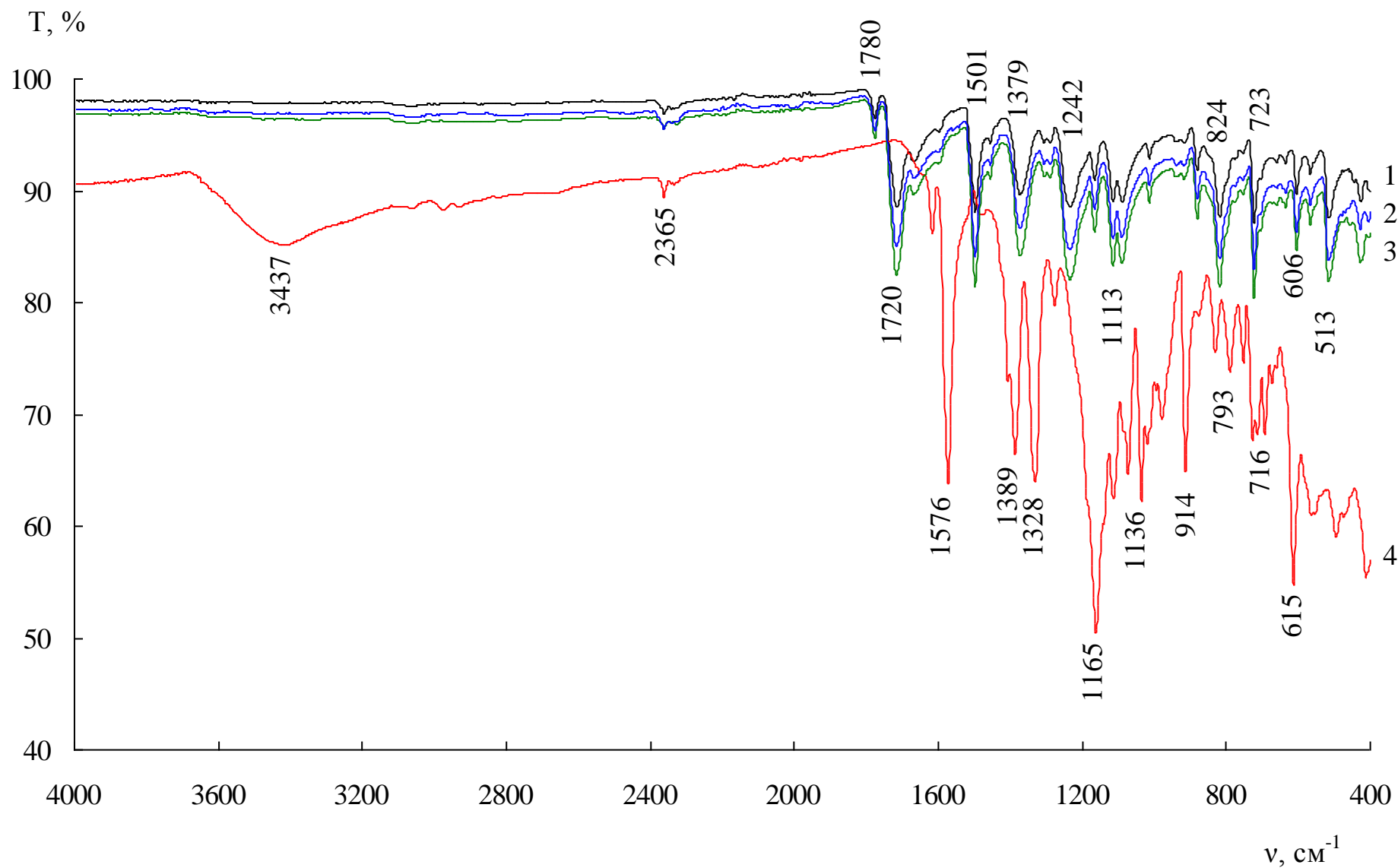




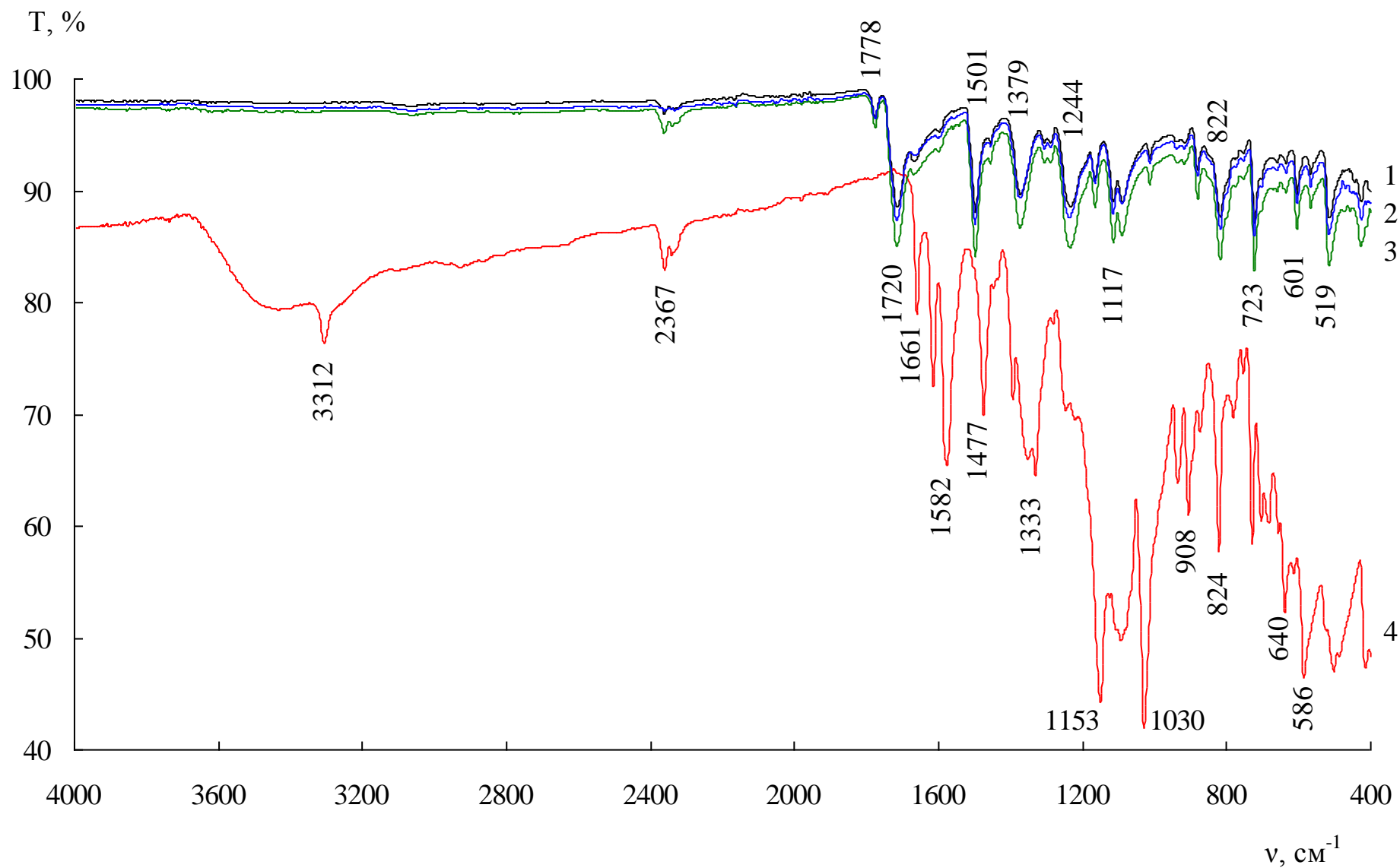
**Рис. 13.** ИК-спектр красителя синего патентованного V (E131) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель



**Рис. 14.** ИК-спектр красителя индигокармина (E132) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель



**Рис.15.** ИК-спектр красителя синий блестящий FCF (E133) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель



**Рис. 16.** ИК-спектр красителя зеленый S (E142) и полимерных пленок на основе полиимида  
 1 – чистый полимер; 2 – полимер после удаления красителя; 3 – полимер с красителем; 4 – краситель



Таблица 5. Характеристические частоты групп атомов в красителях

Отнесение колебаний	Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$					
	[166-170]	E127	E131	E132	E133	E142
$\nu$ OH в Ar-OH	3650-3200	3344	3447	-	3435	3452
$\delta_{\text{ip}}$ OH в Ar-OH	1450-1250	1342	1414	-	1388	-
$\delta_{\text{oop}}$ OH в Ar-OH	750-650	-	679	-	727	729
Взаимодействие $\nu$ C=O и ONa	1440-1395	1437	-	-	-	-
$\nu$ C-O в Ar-OH	1260-1180	1231	1277	-	-	1244
$\nu$ C-C	1060-1040	1045	-	-	-	-
$\nu$ C=C между циклами	1700-1650	-	-	1661	-	-
$\delta$ C=C между циклами	1100-1000	-	-	1078	-	-
Скелетные $\nu$ C-C в бензольном кольце	1530-1475 1625-1580	1470	1580	1474	1572	1580
$\nu$ C-H в кольце гетероцикла	885-870	881	-	-	-	-
Обертон $\nu$ C-H в бенз.кольце	2400-2000	-	-	2359	-	-
$\delta_{\text{ip}}$ C-H в бензольном кольце	1250-950	1163	-	1246	976	-
$\delta_{\text{oop}}$ C-H в бензольном кольце	1000-690	762	920	-	912	907
$\delta_{\text{oop}}$ C-H в акридоне	1000-690	961	-	733	-	-
$\nu$ C=O в хиноне	1700-1580	1601	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}$ в $\text{RCO}_2^-$	1610-1550	1541	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}$ C-O-C	1105-1045	1088	-	-	-	-
$\nu$ C-I	650-450	619	-	-	-	-
$\nu$ N-H	3450-3300	-	-	3308	-	-
$\nu$ C-N	1400-1100	-	-	1394	-	-
$\nu$ C-N в третичных аминах	1360-1310	-	1337	-	1329	1331
$\nu$ C=NH иминогрупп	1690-1610	-	1620	-	1614	1657
$\nu$ C=N <sup>+</sup> R <sub>2</sub> соли иминов	2500-2300	-	2365	-	2363	2359
$\nu$ C=NR <sub>2</sub>	3400-3200	-	-	-	-	3306
$\nu_{\text{as}}$ в группе SO <sub>2</sub>	1210-1150	-	1151	1151	1163	1150
$\nu_{\text{s}}$ в группе SO <sub>2</sub>	1060-1030	-	1051	1032	1036	1026
$\nu$ S-O в SO <sub>2</sub>	870-690	-	820	822	787	822
$\nu$ C-S	710-570	-	644	681	613	638
$\nu$ C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -H	2975-2860	-	2974	-	2966	-
$\delta$ C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -H	1470-1430	-	1435	-	-	1475
$\nu$ C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -C <sub>sp<sup>3</sup></sub>	1250-1200	-	1217	-	1275	-

**Таблица 6.** Характеристические частоты групп атомов в полимерах

Отнесение колебаний	Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$							
	[171,172]	ПАК	ПАК+E102	ПАК-E102	ПАК+E110	ПАК-E110	ПАК+E122	ПАК-E122
Ассоц. COOH группа	3300-2000	2361	-	2359	-	2357	2359	2363
$\nu$ C-O	1320-1210	1290	1302	1288	1304	1304	1294	1304
Неплоские $\delta$ OH	1020-890	1013	1016	1013	1010	1015	1011	1015
$\delta_{\text{оор}}$ OH	750-650	721	721	721	723	721	721	721
$\nu_{\text{ас}}$ C=O в имидах	1790-1740	1776	1776	1774	1776	1776	1778	1774
$\nu_{\text{с}}$ C=O в имидах	1730-1690	1715	1713	1713	1719	1715	1717	1713
Скелетные $\nu$ C-C в бензольном кольце	1530-1475	1497	1497	1497	1499	1499	1499	1499
$\delta$ C-C	1125-1090	1088	1088	1088	1090	1094	1115	1115
$\delta_{\text{ip}}$ C-H в бензольном кольце	1250-950	1165	1165	1163	1165	1167	1163	1163
$\delta_{\text{оор}}$ C-H в бензольном кольце	900-690	818	818	822	816	820	818	816
$\nu$ C-N полиимидов	1390-1360	1371	1375	1377	1371	1369	1375	1368
$\nu$ Ag-O-Ag	1290-1230	1234	1231	1231	1236	1238	1236	1238
Амид IV $\delta$ O=C-N взаимодействие $\nu$ C-N и $\nu$ C=O	~620	604	604	604	604	604	604	604

**Таблица 7.** Характеристические частоты групп атомов в полимерах

Отнесение колебаний	Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$							
	[171,172]	ПАК	ПАК+E123	ПАК-E123	ПАК+E124	ПАК-E124	ПАК+E127	ПАК-E127
Ассоц. COOH группа	3300-2000	2361	-	-	2365	2359	2359	2359
$\nu$ C-O	1320-1210	1290	1308	1310	1292	1288	1290	1286
Неплоские $\delta$ OH	1020-890	1013	1013	1014	1015	1015	1013	1015
$\delta_{\text{оор}}$ OH	750-650	721	723	723	725	723	723	723
$\nu_{\text{ас}}$ C=O в имидах	1790-1740	1776	1776	1776	1774	1774	1778	1774
$\nu_{\text{с}}$ C=O в имидах	1730-1690	1715	1719	1715	1717	1719	1714	1717
Скелетные $\nu$ C-C в бензольном кольце	1530-1475	1497	1501	1499	1499	1499	1499	1499
$\delta$ C-C	1125-1090	1088	1115	1117	1092	1090	1113	1115
$\delta_{\text{ip}}$ C-H в бензольном кольце	1250-950	1165	1167	1165	1165	1163	1167	1163
$\delta_{\text{оор}}$ C-H в бензольном кольце	900-690	818	816	816	820	820	818	820
$\nu$ C-N полиимидов	1390-1360	1371	1379	1379	1371	1377	1373	1377
$\nu$ Ag-O-Ag	1290-1230	1234	1246	1244	1236	1232	1234	1242
Амид IV $\delta$ O=C-N взаимодействие $\nu$ C-N и $\nu$ C=O	~620	604	606	606	604	606	604	606



**Таблица 8.** Характеристические частоты групп атомов в полимерах

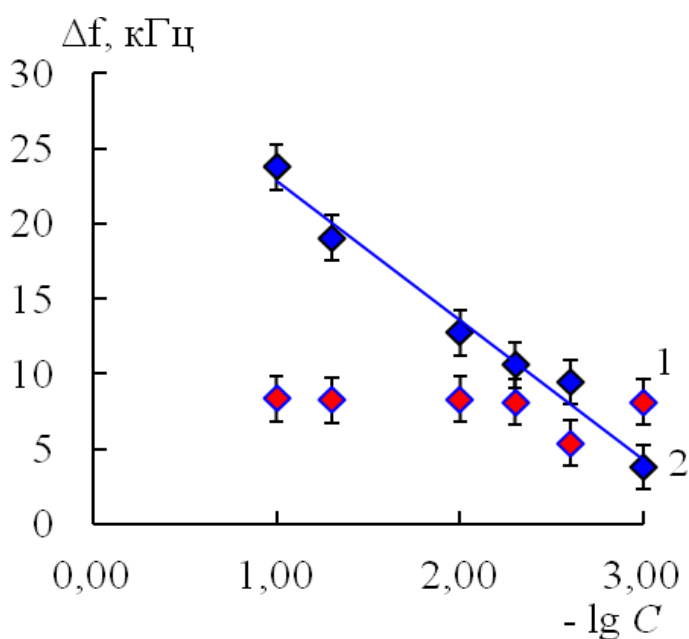
Отнесение колебаний	Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$							
	[171,172]	ПАК	ПАК+E128	ПАК-E128	ПАК+E129	ПАК-E129	ПАК+E131	ПАК-E131
Ассоц. СООН группа	3300-2000	2361	2361	2359	2359	2361	-	2363
$\nu$ C-O	1320-1210	1290	1306	1306	1288	1290	1288	1306
Неплоские $\delta$ OH	1020-890	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013
$\delta_{\text{оор}}$ OH	750-650	721	723	723	721	721	721	721
$\nu_{\text{ас}}$ C=O в имидах	1790-1740	1776	1776	1774	1774	1774	1774	1776
$\nu_{\text{с}}$ C=O в имидах	1730-1690	1715	1717	1717	1717	1717	1717	1717
Скелетные $\nu$ C-C в бензольном кольце	1530-1475	1497	1501	1499	1497	1497	1499	1497
$\delta$ C-C	1125-1090	1088	1115	1115	1113	1115	1115	1113
$\delta_{\text{ip}}$ C-H в бензольном кольце	1250-950	1165	1165	1167	1165	1165	1165	1165
$\delta_{\text{оор}}$ C-H в бензольном кольце	900-690	818	818	818	818	818	818	818
$\nu$ C-N полиимидов	1390-1360	1371	1379	1375	1373	1373	1373	1373
$\nu$ Ag-O-Ag	1290-1230	1234	1238	1238	1232	1232	1234	1232
Амид IV $\delta$ O=C-N взаимодействие $\nu$ C-N и $\nu$ C=O	~620	604	604	604	604	604	604	604

**Таблица 9.** Характеристические частоты групп атомов в полимерах

Отнесение колебаний	Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$							
	[171,172]	ПАК	ПАК+E132	ПАК-E132	ПАК+E133	ПАК-E133	ПАК+E142	ПАК-E142
Ассоц. COOH группа	3300-2000	2361	-	-	2365	2363	2365	-
$\nu$ C-O	1320-1210	1290	1290	1290	1306	1290	1306	1306
Неплоские $\delta$ OH	1020-890	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013
$\delta_{\text{оор}}$ OH	750-650	721	721	721	721	721	721	723
$\nu_{\text{ас}}$ C=O в имидах	1790-1740	1776	1776	1774	1776	1776	1774	1774
$\nu_{\text{с}}$ C=O в имидах	1730-1690	1715	1715	1717	1717	1717	1717	1717
Скелетные $\nu$ C-C в бензольном кольце	1530-1475	1497	1497	1497	1497	1497	1499	1499
$\delta$ C-C	1125-1090	1088	1115	1113	1113	1113	1113	1115
$\delta_{\text{ip}}$ C-H в бензольном кольце	1250-950	1165	1165	1165	1165	1165	1165	1165
$\delta_{\text{оор}}$ C-H в бензольном кольце	900-690	818	818	818	818	818	818	818
$\nu$ C-N полиимидов	1390-1360	1371	1373	1373	1373	1373	1373	1373
$\nu$ Ag-O-Ag	1290-1230	1234	1232	1234	1234	1234	1236	1236
Амид IV $\delta$ O=C-N взаимодействие $\nu$ C-N и $\nu$ C=O	~620	604	604	604	604	604	604	604

**Таблица 10.** Градуировочные зависимости для калибровки сенсоров с молекулярными отпечатками.

Анализируемое вещество	Уравнение градуировки	Коэффициент детерминации, $R^2$
E102	$Y = -9,233x + 32,02$	0,9805
E110	$Y = -8,536x + 30,53$	0,9814
E122	$Y = -2,109x + 8,82$	0,9819
E123	$Y = -0,727x + 2,89$	0,9854
E124	$Y = -0,096x + 0,51$	0,9955
E127	$Y = -0,686x + 2,32$	0,9868
E131	$Y = -1,859x + 7,23$	0,9819
E132	$Y = -0,428x + 2,47$	0,9852
E133	$Y = -0,650x + 3,22$	0,9851



**Рис.17.** Зависимость разностной частоты пьезосенсора от концентрации красителя тартразина (E102) в водном растворе  
1 – сенсор на основе ПС;  
2 – сенсор на основе ПМО-E102

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ**  
**«ТехноХим»**  
**(ООО «ТехноХим»)**

394000, г. Воронеж. Университетская пл., 1, офис 261, тел. 8(4732)54-66-19  
ОКПО 65632254, ОГРН 1103668008553, ИНН/КПП 3666163998/ 366601001  
р/с 40702810900970005784 в филиале ОАО Банк АБВ в г.Москве  
к/с 30101810000000000670, БИК 044583670

« 14 » 12 2017 г. № 2917-25

**АКТ**  
**о внедрении результатов диссертационной работы**  
**Хальзовой Светланы Александровны**

Комиссия в составе ведущего инженера Крысина М. Ю., инженера Анохиной Л. И. и ген.директора Шихалиева Х.С. установила, что результаты диссертационного исследования Хальзовой С.А. на тему «Определение синтетических красителей в жидких средах пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, применены при контроле содержания синтетических красителей в безалкогольных напитках. Применение данного способа позволило сократить затраты на проведение экспертных работ при проверке качества продукции.

Генеральный директор  
ООО «ТехноХим»,  
проф., д.х.н.



Шихалиев Х.С.

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ПЗС»**

397160, Воронежская обл., г.Борисоглебск, ул. К-Маркса, д.149.

тел.8-(47354)6-39-50

ОКПО 35838780, ОГРН 1153668014653, ИНН/КПП 3604019666/360401001

р/с 40702810013000006672 в Центральном-Черноземном банке Сбербанка

России в г.Борисоглебске, к/с 30101810600000000681, БИК 042007681

« 19 » декабря 2017г № 0137**АКТ****о внедрении результатов диссертационной работы  
Хальзовой Светланы Александровны**

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования Хальзовой С.А. на тему «Определение синтетических красителей в жидких средах пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, применены при анализе темных карамельных сортов пива. Применение данного способа позволило сократить затраты на проведение экспертных работ при проверке качества продукции.

Ген. директор  
ООО «ПЗС»

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'С. В. Лапыгина'.

Лапыгина С. В.