

На правах рукописи



Хальзова Светлана Александровна

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

02.00.02. – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Зяблов Александр Николаевич

Официальные оппоненты: Суханов Павел Тихонович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра физической и аналитической химии, профессор

Никитченко Наталья Викторовна, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», кафедра "Химия и технология органических соединений азота", ведущий научный сотрудник

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

Защита состоится 21 марта 2018 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан 5 февраля 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.х.н., доцент



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 диангидрида 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 (E102, E110, E122, E123, E124); триарилметановых (E131, E133, E142), индигоидного (E132) и ксантенового (E127) 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 рН 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/дм³, для E110 – $9 \cdot 10^{-5}$ г/дм³, для E122 – $2,2 \cdot 10^{-4}$ г/дм³, для E123 – $1,4 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, для E124 – $2,2 \cdot 10^{-5}$ г/дм³, для E127 – $1 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, для E131 – $4 \cdot 10^{-4}$ г/дм³, для E132 – $1,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, для E133 – $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/дм³.

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 «Фармообразование» (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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен анализ и обобщение литературы по методам определения синтетических красителей в пищевых продуктах. Обзор литературы в области исследований анализа красителей показывает, что их определение в основном проводится с использованием спектральных методов, методов ТСХ и ВЭЖХ. Уделено внимание возможности применения химических сенсоров в анализе пищевых продуктов, создания селективных сенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками, которые реагируют на присутствие определяемого компонента. Для модификации поверхности пьезосенсора наиболее подходят полимерные материалы, которые можно получать с заранее заданными характеристиками. Создание новых модифицированных пьезосенсоров позволит расширить их применение в пищевой, фармацевтической, парфюмерной промышленности, биотехнологии и сельском хозяйстве. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе приведены свойства объектов исследования: синтетических красителей (тартразин E102, желтый «солнечный закат» E110, азорубин E122, амарант E123, пунцовый 4R E124, эритрозин E127, синий патентованный V E131, индигокармин E132, синий блестящий FCF E133, зеленый S E142); полиимида ПМ (сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом), на основе которого получены полимеры с молекулярными отпечатками.

Дана краткая характеристика методов анализа синтетических красителей в жидких средах, приведены методики получения полимеров с молекулярными отпечатками красителей и методы исследования их свойств: ИК-спектроскопия (Vertex-70, Bruker), сканирующая силовая микроскопия («Solver P47 PRO», ЗАО NT-MDT).

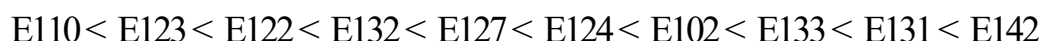
Третья глава содержит результаты исследования свойств синтетических красителей (рассчитаны рК функциональных групп) и полимеров с молекулярными отпечатками красителей.

Синтетические красители – сложные органические соединения, содержащие несколько ионизированных групп (сульфа-, карбокси-, гидроксо-), которые затрудняют определение их рК. Для синтетических красителей можно определить константы ионизации, соответствующие потере протона. По данным спектрофотометрии рассчитаны константы протолиза синтетических красителей (табл. 1.). Все изученные синтетические красители в широкой области рН существуют в анионной форме, которые в зависимости от рН находятся в водном растворе в виде биполярных ионов или 1 – 4-х зарядных анионов.

Таблица 1. Значение рК синтетических красителей

рК	Краситель									
	E102	E110	E122	E123	E124	E127	E131	E132	E133	E142
рК ₁	2,42	2,90	3,88	11,01	12,16	3,74	3,11	12,69	1,93	1,81
рК ₂	4,42	10,60	8,33	-	-	4,90	7,50	-	7,58	7,65
рК ₃	10,12	-	-	-	-	-	9,15	-	9,87	8,77

Для извлечения красителей из водных растворов использовали γ -Al₂O₃ (размер частиц 0,1 – 0,25 мм, ТУ 2163-011-51444844-2005). При рН 2 красители находятся в анионной форме, поверхность оксида алюминия в кислых средах положительно заряжена, поэтому сорбция идет за счет электростатических взаимодействий анионных форм соединений с поверхностью сорбента. Возможны специфические взаимодействия сопряженной π -системы красителей и гидроксильных групп поверхности, а также взаимодействия ОН-групп с ионами Al³⁺ по механизму комплексообразования. Установлено, что степень извлечения красителей из водных растворов максимальна при рН = 2–4 и достигает более 92%, при этом эффективность извлечения красителей возрастает в ряду:



Таким образом, установленные особенности сорбции красителей позволили проводить их экстракцию из безалкогольных напитков при рН 2.

На основе полиимида (сополимера диангида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом) получены

полимеры с молекулярными отпечатками красителей (ПМО) и полимеры без темплата (полимеры сравнения (ПС)). Структурно-групповой анализ ИК-спектров полимерных пленок подтвердил наличие имидных циклов, которым соответствуют $1790 - 1740 \text{ см}^{-1}$ и $1730 - 1690 \text{ см}^{-1}$ (асимметричные и симметричные валентные колебания $>CO$ в имидах), $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $C-N$ полиимидов).

Экспериментально подобрано соотношение предполимеризационная смесь (ППС) – темплат (Т) (1 : 1). Для полученных полимеров по данным сорбции красителей рассчитаны коэффициенты распределения, степени извлечения и импринтинг-факторы (Табл. 2.). Установлено, что ПМО обладают лучшей сорбционной способностью по отношению к молекулам красителя, чем их полимеры сравнения. Значения импринтинг-фактора для полимеров с молекулярными отпечатками красителей увеличиваются в ряду:

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

Таблица 2. Степени извлечения (R%), коэффициенты распределения (D) красителей на полимерах с молекулярными отпечатками и их полимерах сравнения и значение импринтинг-фактора (IF) (n=5, P=0,95)

Сорбент	Краситель	R, %	S _r , %	D, дм ³ /г	S _r , %	IF	S _r , %
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	5,3	3,2
ПМО-E142		79	3,2	0,096	3,4		

Для оценки степени заполнения полимера красителем и ориентации их молекул на поверхности пленки ПМО по изотермам сорбции 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) и рассчитана удельная поверхность полимера (S_{уд}), результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Максимальная емкость (A_m) и площадь поверхности S_i сорбента, приходящаяся на молекулу красителя

Краситель	S_0 , нм ²	$S_{уд}$, м ² /г	A_m , мкмоль/г	S_i , нм ²	Краситель	S_0 , нм ²	$S_{уд}$, м ² /г	A_m , мкмоль/г	S_i , нм ²
E102	4,47	0,26	0,56	0,77	E127	6,24	1,07	1,36	1,30
E110	4,01	0,60	1,13	0,89	E131	4,73	0,34	0,48	1,21
E122	4,29	0,68	1,09	1,01	E132	4,08	1,78	3,97	0,74
E123	4,85	1,09	1,49	1,21	E133	5,82	0,33	0,38	1,61
E124	4,85	0,96	4,14	0,38	E142	4,70	0,46	0,69	1,10

Площади проекций молекул на поверхность ПМО (S_i) для всех красителей не превышают рассчитанные значения площадей молекул (S_0), что свидетельствует о плотном заполнении поверхности сорбента.

Рассчитанные параметры пористой структуры полимеров коррелируют с результатами, полученными методом сканирующей силовой микроскопии. Показано, что в синтезированных полимерах преобладают микро- и мезопоры, в которых преимущественно сорбируются красители. При этом, по данным ИК-спектроскопии, установлено, что сорбция красителей осуществляется за счет образования водородных связей с сорбентом через гидрато-разделенную пару (Рис.1.).

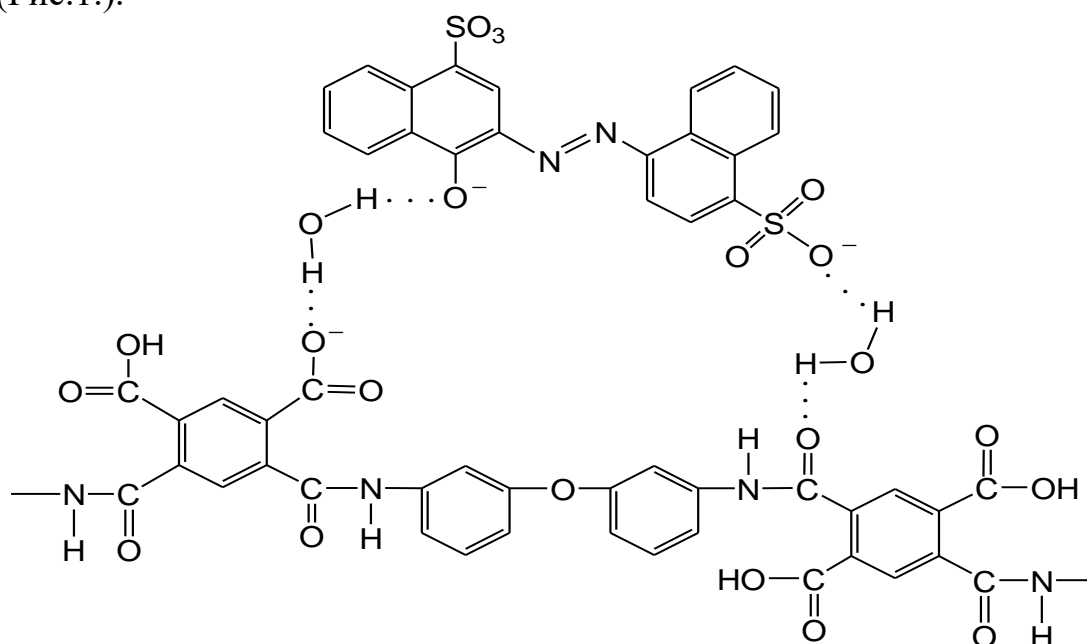


Рис.1. Схема образования водородных связей молекул азорубина E122 и полиимида

В четвертой главе представлены результаты апробации полученных сенсоров на основе ПМО на модельных растворах и безалкогольных напитках. Синтез полимера с молекулярными отпечатками проводили непосредственно на поверхности пьезосенсора. Способность сенсоров на основе ПМО распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора (IF), избирательность модифицированного сенсора к родственным соединениям определяли с помощью коэффициента селективности (Табл. 4.).

Таблица 4. Импринтинг-фактор (IF) и коэффициент селективности (k) для сенсоров на основе ПМО

Аналит	IF	k	IF	k
	Сенсор на основе ПМО-Е102		Сенсор на основе ПМО-Е110	
E102	3,6	1,0	0,1	0,15
E110	0,1	0,21	4,0	1,0
	Сенсор на основе ПМО-Е122		Сенсор на основе ПМО-Е123	
E122	4,3	1,0	0,17	0,04
E123	0,06	0,23	2,5	1,0
	Сенсор на основе ПМО-Е122		Сенсор на основе ПМО-Е124	
E122	4,3	1,0	0,14	0,084
E124	0,072	0,011	3,0	1,0
	Сенсор на основе ПМО-Е124		Сенсор на основе ПМО-Е127	
E124	3,0	1,0	0,3	0,05
E127	0,33	0,19	9,0	1,0
	Сенсор на основе ПМО-Е131		Сенсор на основе ПМО-Е133	
E131	7,9	1,0	0,08	0,17
E133	0,05	0,16	6,9	1,0

Установлено, что для всех полученных сенсоров с молекулярными отпечатками красителей характерны высокие значения IF. Также показано, что сенсоры на основе ПМО селективны к тому красителю, который использовался в качестве темплата при синтезе ПМО.

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

При определении концентрации красителей в водных растворах использовали метод градуировочного графика. Для всех полученных сенсоров характерны линейные градуировочные графики с коэффициентом детерминации ($R^2 > 98\%$). Метрологические характеристики определения красителей сенсорами на основе ПМО представлены в таблице 5.

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

Сенсор	Аналит	Диапазон определяемых концентраций, г/дм ³	C_{min} , г/дм ³	Sr, %
ПМО-Е102	E102	$2,1 \cdot 10^{-4} - 0,1$	$7 \cdot 10^{-5}$	4,2
ПМО-Е110	E110	$3,2 \cdot 10^{-4} - 0,1$	$9 \cdot 10^{-5}$	6,5
ПМО-Е122	E122	$5,0 \cdot 10^{-4} - 0,1$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3,4
ПМО-Е123	E123	$4,4 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	4,1
ПМО-Е124	E124	$7,0 \cdot 10^{-5} - 0,5$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	6,4
ПМО-Е127	E127	$3,1 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1 \cdot 10^{-3}$	4,1
ПМО-Е131	E131	$1,1 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$4 \cdot 10^{-4}$	5,7
ПМО-Е132	E132	$3,8 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	6,1
ПМО-Е133	E133	$3,7 \cdot 10^{-3} - 0,1$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	4,4

Правильность определения красителей в модельных растворах с помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе ПМО проверено методом «введено – найдено» (Табл. 6.).

Таблица 6. Определение красителей в модельных растворах методом «введено-найдено» ($P=0,95$, $n=5$)

Раствор красителя	С, г/дм ³		Sr, %	Раствор красителя	С, г/дм ³		Sr, %
	Введено	Найдено			Введено	Найдено	
Сенсор на основе ПМО-Е102				Сенсор на основе ПМО-Е110			
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
Сенсор на основе ПМО-Е122				Сенсор на основе ПМО-Е123			
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
Сенсор на основе ПМО-Е124				Сенсор на основе ПМО-Е127			
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
Сенсор на основе ПМО-Е131				Сенсор на основе ПМО-Е132			
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
Сенсор на основе ПМО-Е133							
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				

Установлено, что относительное стандартное отклонение определения концентраций красителей с помощью этих сенсоров не превышает 10 %.

Для оценки избирательности сенсоров на основе ПМО к молекуле темплата анализировали модельные бинарные и тройные смеси красителей (Табл. 7). Показано, что в интервале концентраций $2,1 \cdot 10^{-4}$ – 0,1 г/дм³ возможно определение красителей в смеси сенсорами на основе ПМО с относительным стандартным отклонением от 2,1 до 11,8 %.

Таблица 7. Определение красителей в модельных смесях сенсорами на основе ПМО ($P=0,95$, $n=5$)

Определяемый краситель	Концентрация, г/дм ³		Sr, %
	Введено	Найдено	
Сенсор на основе ПМО-Е102			
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
	Е110	0,046	–
Сенсор на основе ПМО-Е110			
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

Продолжение таблицы 7.

Определяемый краситель	Концентрация, г/дм ³		S _r , %
	Введено	Найдено	
Сенсор на основе ПМО-Е131			
Синий патентованный V, E131	0,013	0,0120 ± 0,0005	3,4
Индигокармин, E132	0,014	–	–
Синий блестящий FCF, E133	0,018	–	–
Раствор, содержащий: E131, E132, E133	E131	0,013	0,011 ± 0,001
	E132	0,014	–
	E133	0,018	–
Сенсор на основе ПМО-Е132			
Синий патентованный V, E131	0,013	–	–
Индигокармин, E132	0,014	0,0143 ± 0,0004	2,1
Синий блестящий FCF, E133	0,018	–	–
Раствор, содержащий: E131, E132, E133	E131	0,013	–
	E132	0,014	0,013 ± 0,001
	E133	0,018	–
Сенсор на основе ПМО-Е133			
Синий патентованный V, E131	0,013	–	–
Индигокармин, E132	0,014	–	–
Синий блестящий FCF, E133	0,018	0,019 ± 0,001	5,3
Раствор, содержащий: E131, E132, E133	E131	0,013	–
	E132	0,014	–
	E133	0,018	0,016 ± 0,002

При определении красителей в смеси сенсор наиболее чувствителен к тому красителю, который был темплатом при получении селективного покрытия.

Сравнение двух рядов выборочных значений определения красителей сенсорами на основе ПМО и спектрофотометрически по F-тесту (Табл. 8.) выявило сопоставимые величины стандартных отклонений, для которых можно применить t-тест Стьюдента.

Таблица 8. Сравнение средних двух серий данных определения красителей сенсорами на основе ПМО и спектрофотометрически
(n=5; F_{табл} = 6,39; t_{табл} = 2,306)

Метод определения	C, г/дм ³	S ² *10 ⁻⁸	F	Sp*10 ⁻⁴	t±
Краситель E102					
Спектрофотометрия	0,0059 ± 0,0002	2,3	1,43	1,67	1,894
Сенсор ПМО-Е102	0,0061 ± 0,0004	3,3			
Краситель E110					
Спектрофотометрия	0,0764 ± 0,0030	730	1,28	25,5	1,512
Сенсор ПМО-Е110	0,074 ± 0,002	570			
Краситель E122					
Спектрофотометрия	0,0275 ± 0,0011	50	1,40	8,5	1,856
Сенсор ПМО-Е122	0,029 ± 0,002	70			
Краситель E131					
Спектрофотометрия	0,00100 ± 0,00004	0,9	1,29	1,08	1,563
Сенсор ПМО-Е131	0,00090 ± 0,00004	0,7			

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

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

Определение красителей проводили сенсорами на основе ПМО в сравнении с ТСХ и спектрофотометрией (Табл. 9). Показано, что относительное стандартное отклонение не превышает 10%.

Таблица 9. Определение красителей в безалкогольных напитках методами ТСХ, спектрофотометрии и ПМО-сенсорами ($P=0,95$, $n=5$)

Анализируемое вещество	Концентрация, г/дм ³		Sr, %
	ТСХ и СФ	ПМО-сенсоры	
Сенсор на основе ПМО-Е102			
Модельный раствор Е102	0,0049 ± 0,0001*	0,00480±0,00021	4,2
	0,0045 ± 0,0005**		
«Фрукты Лайт Тропик»	0,0398 ± 0,0012*	0,0410 ± 0,0011	2,5
	0,0430 ± 0,0043**		
Сенсор на основе ПМО-Е110			
Модельный раствор Е110	0,083 ± 0,002*	0,092±0,005	4,3
	0,089 ± 0,009**		
«Фрукты Лайт Тропик»	0,0764 ± 0,0023*	0,074 ± 0,002	2,6
	0,075 ± 0,008**		
Сенсор на основе ПМО-Е124			
Модельный раствор Е124	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 (Табл.10).

Установлено, что состав «матрицы» безалкогольных напитков не влияет на величину аналитического сигнала пьезоэлектрического сенсора, относительное стандартное отклонение не превышает 10 %.

Таблица 10. Определение синтетических красителей в модельных растворах и безалкогольных напитках методом добавок ($P=0,95$, $n=5$)

Анализируемое вещество		C , г/дм ³	$C_{доб}$, г/дм ³	C_x , г/дм ³	Sr, %
Сенсор на основе ПМО-E102					
Модельный раствор E102		0,006	0,01	0,0057	4,2
«Фрукты Лайт Тропик»	E102	0,0398*	0,005	0,0041	3,8
	E110	0,0764*	–	–	–
Сенсор на основе ПМО-E110					
Модельный раствор E110		0,005	0,008	0,0052	3,8
«Фрукты Лайт Тропик»	E102	0,0398*	–	–	–
	E110	0,0764*	0,01	0,088	6,2
Сенсор на основе ПМО-E124					
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

Разработанные пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО красителей обладают избирательностью по отношению молекуле темплата. Поэтому для определения красителей в безалкогольных напитках может быть рекомендована более простая и экспрессная методика определения красителей пьезосенсорами, которая по своим метрологическим характеристикам удовлетворительно согласуется с методом спектрофотометрии.

ВЫВОДЫ

1. Установлены особенности взаимодействия синтетических красителей с γ -оксидом алюминия в зависимости от pH 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 pH 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 патентованный 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/дм³, для E110 – $9 \cdot 10^{-5}$ г/дм³, для E122 – $2,2 \cdot 10^{-4}$ г/дм³, для E123 – $1,4 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, для E124 – $2,2 \cdot 10^{-5}$ г/дм³, для E127 – $1 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, для E131 – $4 \cdot 10^{-4}$ г/дм³, для E132 – $1,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, для E133 – $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, диапазон определяемых концентраций красителей $0,21 \cdot 10^{-3} - 0,1$ г/дм³. 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 %.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. 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.
2. Количественное определение синтетических красителей пьезоэлектрическими сенсорами в безалкогольных напитках / Д. А. Кривоносова, О. В. Ражик, А. Н. Зяблов, С. А. Хальзова // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2016. – № 2. – С. 10-13.
3. Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками / С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова, В. Ф. Селеменев, А. Т. Козлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, №. 1. – С. 156-160.
4. Хальзова С. А. Сорбция триарилметановых красителей полимерами с молекулярными отпечатками / С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, №. 2. – С. 307-312.

5. Определение синтетических красителей E102, E110, E122 и E124 в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами / С. А. Хальзова, Д. А. Кривоносова, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 2. – С. 85-92.
6. Зяблов А. Н. Сорбция красных пищевых красителей полимерами с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, С. А. Хальзова, В. Ф. Селеменев // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60, вып. 7. – С. 42-47.
7. Идентификация синтетических красителей методом ТСХ / А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев, М. А. Глебова, О. В. Дуванова, А. В. Калач, А. А. Климов, С. А. Хальзова // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы 2-й Всероссийской конференции. – Краснодар, 2013. – С. 26.
8. Идентификация синтетических красителей модифицированным пьезокварцевым сенсором / А. Н. Зяблов, М. А. Дунаева, О. В. Дуванова, С. А. Хальзова, В. Ф. Селеменев // Второй съезд аналитиков России : тезисы докладов. – Москва, 2013. – С. 160.
9. Идентификация синтетических красителей методом ТСХ / М. А. Глебова, О. В. Дуванова, С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Создание новых физиологически активных веществ : материалы 5-й Международной научно-методической конференции «Фармобразование-2013». – Воронеж, 2013. – С. 270-273.
10. Хальзова С. А. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методом ТСХ / С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014) и Кинетика и динамика обменных процессов : материалы 14-й конференции и 3-го Всероссийского симпозиума с международным участием. – Воронеж, 2014. – С. 316-317.
11. Определение синтетических красителей пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / С. А. Хальзова, А. С. Музашвили, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015) : материалы 7-й Всероссийской конференции. – Воронеж, 2015. – С. 575-576.
12. Спектрофотометрическое определение синтетических красителей в безалкогольных напитках / С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев, О. В. Дуванова // Материалы 2-й Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии. – Краснодар, 2015. – С. 264.
13. Музашвили А. С. Определение синтетических красителей модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / А. С. Музашвили, С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов // Достижения молодых ученых : химические науки : Всероссийская молодежная конференция : тезисы докладов. – Уфа, 2015. – С. 178.
14. Хальзова С. А. Идентификация синтетических красителей E102, E110, E124 в безалкогольных напитках методом ТСХ с применением компьютерной денситометрии / С. А. Хальзова, А. Н. Зяблов // Теория и

- практика хроматографии : тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной памяти профессора М. С. Вигдергауза. – Самара, 2015. – С. 114.
15. Определение синтетического красителя E122 модифицированным пьезоэлектрическим сенсором в безалкогольных напитках / Д. А. Кривоносова, О. В. Ражик, **С. А. Хальзова**, А. Н. Зяблов // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы 10-й Всероссийской конференции. – Барнаул, 2016. – С. 105.
 16. Зяблов А. Н. Сорбция синтетических красителей на оксиде алюминия / А. Н. Зяблов, **С. А. Хальзова**, В. Ф. Селеменев // Кинетика и динамика обменных процессов : 4-й Всероссийский симпозиум с международным участием : школа-конференция молодых ученых : тезисы докладов. – Сочи, 2015. – С. 143-144.
 17. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / О. В. Ражик, Д. А. Кривоносова, **С. А. Хальзова**, А. Н. Зяблов // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Создание новых физиологически активных веществ : материалы 6-й Международной научно-методической конференции «Фармообразование-2016». – Воронеж, 2016. – С. 479-483.
 18. Зяблов А. Н. Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, **С. А. Хальзова**, В. Ф. Селеменев // Кинетика и динамика обменных процессов : 5-й Всероссийский симпозиум с международным участием : тезисы докладов. – Сочи, 2016. – С. 205-206.
 19. **Хальзова С. А.** Определение синтетических красителей методом ТСХ с применением компьютерной денситометрии / **С. А. Хальзова**, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы 3-й Всероссийской конференции. – Краснодар, 2017. – С. 130.
 20. **Хальзова С. А.** Определение синтетических красителей E102, E122, E131 в безалкогольных напитках пьезоэлектрическими сенсорами / **С. А. Хальзова**, Д. А. Кривоносова, А. Н. Зяблов // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов "ИОНИТЫ-2017" : материалы 15-й Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета. – Воронеж, 2017. – С. 329-331.
 21. **Хальзова С. А.** Сорбция синтетических красителей полиимидами с молекулярными отпечатками / **С. А. Хальзова**, А. Н. Зяблов // Роль Separation Science в экологии : 6-й Всероссийский симпозиум и Школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов», посвященные 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М. С. Цветом : программа и тезисы докладов. – Москва, 2017. – С. 162-163.

Работы 1 – 6 опубликованы в изданиях, входящих в Перечень ВАК.