

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Получение ионоселективного электрода на синтетический пищевой  
краситель е110**

**АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

Студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 – «Химия»

Институт химии

Масловой Екатерины Андреевны

Научный руководитель

зав. каф., д.х.н., доцент

подпись, дата

\_\_\_\_\_

Р.К.Чернова

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

Т.Ю. Русанова

подпись, дата

Саратов 2019

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Современные технологии пищевой индустрии используют группу веществ, объединенную общим термином «пищевые добавки» для улучшения вкуса, текстуры, питательной ценности, сохранности, внешнего вида продуктов. К числу последних относят синтетические пищевые красители (СПК), получившие особенно широкое распространение в последние четыре десятилетия. К настоящему времени выявилась негативная сторона их применения: способность вызывать гиперактивность, приступы астмы и крапивницы у детей, опухоли щитовидной железы, хромосомные патологии и др. Содержание данной пищевой добавки нормируется и контролируется высокоинформативными аналитическими методами: ВЭЖХ, ВЭЖХ-МС, капиллярным электрофорезом и др. Однако эти дорогостоящие, требующие сложной пробоподготовки, высокой квалификации оператора, методы, не пригодны для массовых скрининговых обследований пищевых продуктов. Существует настоятельная потребность в разработке селективного, недорогого, экспрессного диагностического инструмента, пригодного для скрининговой оценки содержания СПК в продуктах питания.

Синтетические красители обычно используются в качестве добавок в пищевых продуктах, лекарственных средствах и безалкогольных напитках, чтобы получить подходящие и натуральные цвета. Из-за их высокой яркости, стабильности, низкой стоимости и широкого диапазона оттенков, их использование за последние два десятилетия значительно увеличилось по сравнению с природными красителями. 1-п-сульфофенилазо-2-нафтол-6-сульфоновая кислота, также известная как краситель желтый «солнечный закат» FCF (E110), является синтетическим красителем, широко используемым в качестве добавки в безалкогольных напитках. Самая высокая доза в безалкогольных напитках:  $70,0 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ . Это может вызвать астму, сыпь и гиперактивность. Люди, чувствительные к аспирину, должны избегать его. Концентрацию этой добавки необходимо тщательно контролировать, поскольку она может иметь различные вредные воздействия на здоровье человека. Ряд спектрофотометрических, хроматографических и электроаналитических методов был предложен для определения пищевых красителей. Хроматографический метод имеет недостаток в виде требования дорогостоящего оборудования и опытных операторов. Другие методы требуют длительного времени и слишком сложны. Спектрофотометрические методы более широко используются, но перекрывание спектральных полос поглощения красителей и влияние матричных эффектов на измерение аналитического сигнала являются двумя существенными недостатками.

В последние годы полимерные мембранные потенциометрические сенсоры, которые способны реагировать на различные ионы, привлекают все больший интерес из-за их потенциальной пользы в биологическом, химическом и фармацевтическом анализе.

Преимуществами потенциометрических электродов являются простота, короткое время отклика, низкая стоимость, адекватная прецизионность и достоверность, адекватный предел обнаружения, широкий аналитический диапазон.

**Целью работы** является разработка нового ион-селективного электрода на синтетический пищевой краситель E110 и титриметрического способа определения данного красителя в пищевых объектах.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи исследования:**

- Получение нового ионофора желтого «солнечного заката» с цетилпиридиний хлоридом
- Получение пластифицированной мембраны с новым ионофором
- Создание ион-селективного электрода на E110 и его электрохимические характеристики
- Определение концентрации синтетического красителя в безалкогольных напитках методом потенциометрии.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** рассмотрена актуальность разработки твердоконтактного сенсора на синтетический пищевой краситель E110 на основе пластифицированной мембраны с полученным ионофором.

Обобщена и проанализирована литература по направлениям:

- синтетический пищевой краситель E110, его строение, свойства, получение, области применения
- способы определения СПК E110
- образование ионных пар органических реагентов с ПАВ

Получен и исследован в качестве ионофора ионный ассоциат пищевого красителя E110 с катионом цетилпиридиния. Синтезирована пластифицированная мембрана с полученным ионофором E110(ЦПХ)<sub>2</sub> для изготовления ИСЭ. На основе данной мембраны создан твердоконтактный ион-селективный электрод на краситель E110 и получены его электрохимические характеристики (область прямолинейной функции, время отклика, угловой коэффициент наклона градуировочного графика, коэффициент селективности, дрейф потенциала во времени, срок службы электрода).

## **Экспериментальная часть**

### **Синтез ионного ассоциата E110(ЦП)<sub>2</sub>**

В качестве ЭАВ нами был получен ассоциат красителя E110 с катионом цетилпиридиния. В пробирку помещали равные объемы раствора красителя и раствора ЦПХ, перемешивали и оставляли на несколько минут. В результате образовывался устойчивый нитевидный осадок оранжевого цвета. Осадок отделяли центрифугированием, далее промывали методом декантации и оставляли сушиться на воздухе при комнатной температуре сроком на 3 дня, до постоянной массы. Исходный продукт представлял собой мелкодисперсный порошок оранжевого цвета.

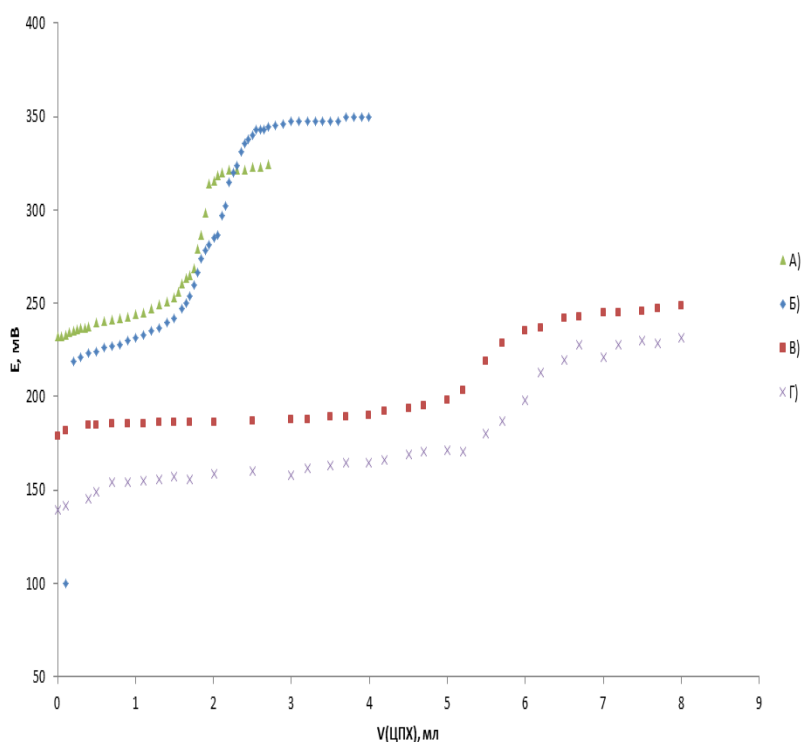
### **Приготовление пленочной мембраны для изготовления ИСЭ на E110**

Для приготовления мембраны взвешивали навеску высушенного ионного ассоциата. Переносили ассоциат в стакан, приливали ЦГ и ДБФ, нагревали и при перемешивании небольшими порциями добавляли ПВХ. После полного растворения ПВХ, готовую прозрачную субстанцию заливали в чашку Петри и оставляли высыхать на воздухе до образования густой вязкой массы.

### **Определение молярных соотношений краситель E110:ЦП**

Молярное соотношение компонентов в ионном ассоциате было установлено методом потенциометрического титрования. В качестве индикаторного электрода использовали селективный к анионам ЦП твердоконтактный сенсор с ПВХ-мембраной. К подготовленному торцу медного стержня приклеивали ионоселективный мембранный диск, полученный по ранее описанной методике, диаметр которого соответствовал диаметру трубки. После высыхания электрод перед работой кондиционировали в течение 24 часов в растворе ЦПХ. Некондиционированный электрод имел замедленный и плохо воспроизводимый отклик. Конечную точку титрования находили по графику.

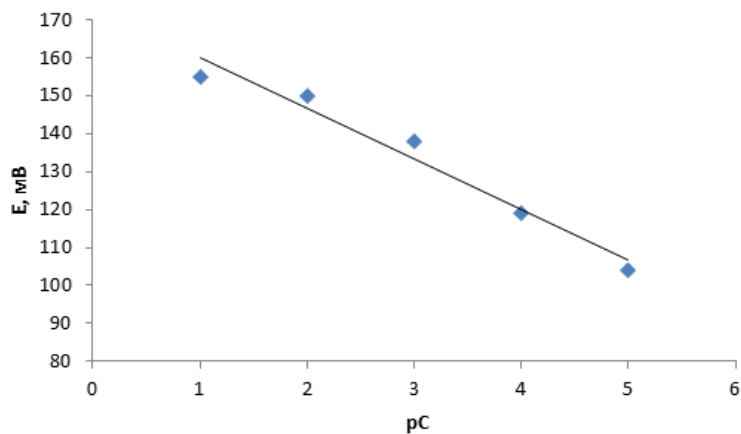
Проводили по 2 параллельных определения для 2 различных объемов раствора красителя. Молярное соотношение компонентов в ассоциате составило 1:2 для всех четырех зарегистрированных кривых титрования.



### Электроаналитические характеристики ИСЭ

Прежде чем применять ИСЭ для аналитических целей, необходимо провести его стандартизацию, которая предусматривает установление основных характеристик: обратимости и селективности электрода.

**Электродную функцию** находили измерением серии стандартных растворов красителя различной концентрации, переходя от меньших концентраций к большим. По полученным данным строили градуировочную характеристику  $E = f(-\lg C)$ .



**Время установления стационарного потенциала** сенсоров определяли при измерении концентраций красителя на порядок в растворах с различными концентрациями .

**Крутизна электродной функции** – это угловой коэффициент наклона градуировочного графика, построенного в координатах  $E - pC$ . Он определяет чувствительность электрода и численно равен предлогарифмическому множителю в уравнении Нернста:

$$E = E_0 + 0.059 \frac{1}{z} \cdot \lg a_A$$

Для однозарядных ионов эта величина должна составлять 59 мВ, для двухзарядных – 29,5 мВ, для трехзарядных – 18 мВ. Обычно, если величина наклона отличается от теоретического не более, чем на 10-20%, и устойчиво воспроизводится, электрод можно использовать для проведения анализа.

Оценка **дрейфа потенциала** проводилась путем регистрации электродных функций сенсора в растворе красителя E110 постоянной концентрации в течение недели.

**Срок службы электрода** определяли путем регистрации электродных функций сенсора в растворах красителя E110 на протяжении длительного времени (около 1,5 месяца) и по изменению угла наклона электродной функции делали заключение о чувствительности электрода.

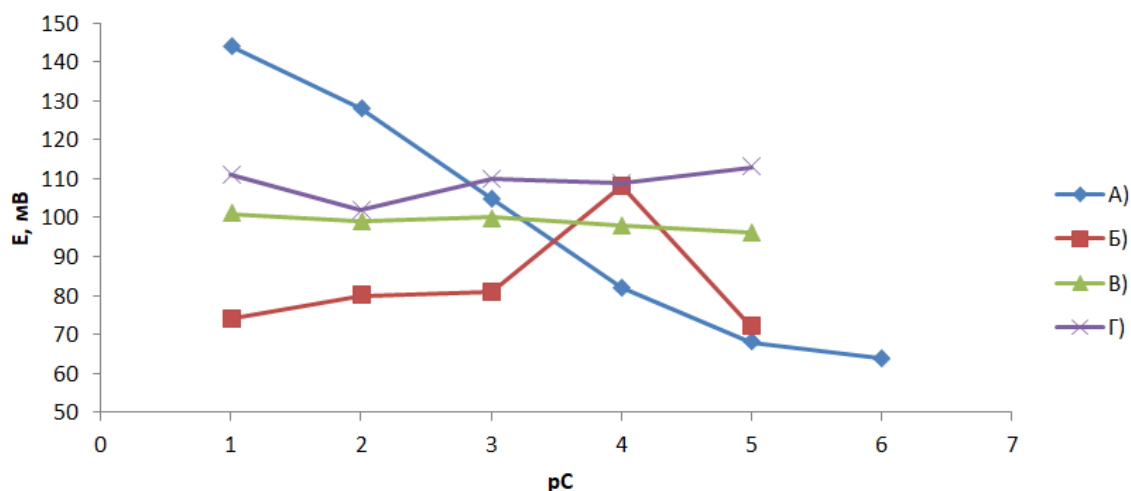
**Определение коэффициентов селективности  $K_{A/B}$**  полученных сенсоров проводили по методу бионных потенциалов. С уменьшением  $K_{A/B}$  повышается селективность электрода по отношению к определяемому иону. Метод заключается в измерении потенциала внешнего раствора, который содержит либо основной ион – краситель E110, либо только посторонний (мешающий) с переменными концентрациями. Для проведения эксперимента использовали рабочие растворы лимонной кислоты, сахарозы, фруктозы.

$$K_{\frac{A}{B}} = 10^{\frac{(E_1 - E_2) \cdot nF}{2.3 \cdot RT}}$$

где  $E_1$  – потенциал электрода в растворе основного иона, В

$E_2$  – потенциал электрода в растворе "мешающего иона", В

n – заряд определяемого иона



Для анализа были взяты безалкогольные напитки «Mirinda», «Powerade ORANGE», имеющие состав: вода, сахар, диоксид углерода, регуляторы кислотности (E330, E331), консервант (E211), краситель (E110), антиокислитель (E300), ароматизатор «Апельсин». Из исследованных мешающих компонентов в состав напитков входят сахар, лимонная кислота.

Для определения содержания E110 в напитках применяли созданный электрод с ионофором  $E110(ЦПХ)_2$ . Затем регистрировали электродную функцию при помощи полученного нами твердоконтактного ион-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Для этого помещали электроды в стандартные растворы, начиная с самой маленькой концентрации, снимали показания при помощи ионметра. Затем, по полученным показаниям строили градуировочный график, представленный на рис.

**Пробоподготовка исследуемого напитка.** 50 мл напитка «Mirinda» («Powerade ORANGE») переносили в стакан, перемешивали в течение 15 минут, для удаления диоксида углерода. После дегазации напитка отбиралась проба, в которой непосредственно измерялось значение потенциала электрода. Содержание красителя в напитках определялось по предварительно построенному градуировочному графику.

Исследуемый объект	Найдено, мг/л	Sr
Энергетический напиток «Powerade ORANGE»	$4,6 \pm 0,5$	0,07
Безалкогольный напиток «Mirinda»	$4,2 \pm 0,8$	0,08

## ВЫВОДЫ

1. Обобщена и проанализирована литература по направлениям:
  - синтетический пищевой краситель E110, его строение, свойства, получение, области применения
  - способы определения СПК E110
  - образование ионных пар органических реагентов с ПАВ
2. Получен и исследован в качестве ионофора ионный ассоциат пищевого красителя E110 с катионом цетилпиридиния. Установлено молярное соотношение компонентов E110:ЦП=1:2. Определена константа растворимости ассоциата, которая составила  $3,5 \cdot 10^{-8}$ .
3. Синтезирована пластифицированная мембрана с полученным ионофором E110(ЦПХ)<sub>2</sub> для изготовления ИСЭ. На основе данной мембраны создан твердоконтактный ион-селективный электрод на краситель E110 и получены его электрохимические характеристики (область прямолинейной функции, время отклика, угловой коэффициент наклона градуировочного графика, коэффициент селективности, дрейф потенциала во времени, срок службы электрода).
4. Разработанный твердоконтактный ион-селективный электрод с ионофором E110(ЦПХ)<sub>2</sub> применен для экспрессного определения красителя в напитках «Mirinda», «Powerade ORANGE». Содержание красителя в напитках составило  $4,60 \pm 0,50$  и  $4,20 \pm 0,80$  мг/л соответственно, погрешность определения не более 8%.