

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Божа Катерина Петрівна

**ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ
СТРУКТУР АНІОННИХ БАРВНИКІВ НА ДИСПЕРСНИХ ПОВЕРХНЯХ,
МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Екологічна хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
д.х.н. Трохимчук А.К.
к.х.н. Сірик О.О.

Допустити до захисту:
завідувач кафедри, член-кор. НАН України,
д.х.н., проф Слободяник М.С.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	5
I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Синтетичні харчові барвники та їх вплив на організм людини	7
1.2. Методи концентрування та визначення синтетичних барвників.....	13
1.3. Створення та використання сорбентів, модифікованих полігексаметиленгуанідином.....	18
II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	24
2.1. Реагенти, розчини, апаратура	24
2.2. Залежність сорбції синтетичних харчових барвників від рН розчину ...	25
2.3. Дослідження кінетики адсорбції барвників	26
2.4. Дослідження рівноважних процесів сорбції барвників	27
2.5. Приготування зразків для визначення шоколадного коричневого НТ, індигокарміну та азорубіну на СГ-ПГМГХ, ПАА-ПГМГ та АА-АК-ПГМГ	27
III. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	28
3.1. Сорбція та визначення індигокарміну та шоколадного коричневого на силікагелі, модифікованому полігексаметиленгуанідином.....	28
3.1.1. Вплив рН розчину на сорбцію шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ.....	28
3.1.2. Час встановлення сорбційної рівноваги шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ	30
3.1.3..... Ізотерми сорбції шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ.....	31
3.1.4. Десорбція шоколадного коричневого НТ та індигокарміну з поверхні СГ-ПГМГХ.....	33

3.1.5. Тест-методики визначення шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ	34
3.1.6. Кольорометричне визначення шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ	35
3.2. Синтез гібридних гідрогелів, модифікованих полігексаметиленгуанідином, та дослідження їх сорбційних властивостей відносно азорубіну та індигокарміну	37
3.2.1. Вплив рН розчину на сорбцію ПГМГ на ПАА та АА-АК	37
3.2.2. Кінетика сорбції ПГМГ на ПАА та АА-АК	39
3.2.3. Ізотерми сорбції на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГ	40
3.2.4. Вплив рН розчину на сорбцію азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГ і на АА-АК-ПГМГ	41
3.2.5. Час встановлення сорбційної рівноваги азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГХ	44
3.2.6. Ізотерми сорбції азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГ та АА-АК-ПГМГ	46
3.2.7. Дослідження десорбції барвників з гібридних гідрогелів.	48
3.2.10. Тест-методики визначення азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГХ	49
3.2.11. Кольорометричне визначення азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГХ	51
ВИСНОВКИ	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	56

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АЗР – азорубін

ПАА - гомополіакриламідний гідрогельгель

ІК – індигокармін

КЗ – кремнезем

КЦ – кристалічна целюлоза

МДР – максимально допустимі рівні

ПГМГХ – полігексаметиленгуанідин гідрохлорид

СГ – силікагель

АА-АК – співполімерний гідрогель на основі акриlamіду та акрилової кислоти

СХБ – синтетичні харчові барвники

ШК – шоколадний коричневий

ВСТУП

Розробка нових поверхнево-модифікованих матеріалів, шляхом прищеплення певних функціональних груп на поверхню носія, сприяє вирішенню багатьох проблем науки і техніки. Приготування таких матеріалів у багатьох випадках пов'язане зі складністю реалізації процесів модифікації, необхідністю їх проведення в неводних розчинах, високою вартістю модифікаторів тощо, що обмежує їх практичне застосування.

В попередніх дослідженнях показано, що для подолання цих перешкод можна використовувати модифікування дисперсних оксидів, зокрема кремнеземів, полігексаметиленгуанідином (ПГМГ). Формування адсорбатів ПГМГ здійснюється шляхом взаємодії аміногруп ПГМГ, які здатні утворювати водневі зв'язки з силанольними групами поверхні. Закріплений на поверхні кремнезему ПГМГ виступає в якості проміжного шару, який здатен приєднувати аніонні речовини, такі як сульфобарвники, з утворенням супрамолекулярних структур: *Сорбент-ПГМГХ- SO_3R^-* , в яких всі три реагенти утримуються за рахунок невалентних взаємодій. Такі сорбенти показали ефективність для вилучення та подальшого визначення синтетичних харчових барвників у продуктах, оскільки більшість з них є органічними сульфореагентами. ПГМГ також, може стати перспективним для підвищення спорідненості синтетичних полімерних гідрогелів до аніонних речовин. Зокрема, гідрогелі на основі поліакриламідів та акрилової кислоти, завдяки наявності кислотних поверхневих груп ефективно вилучають з розчинів катіонні речовини і майже не сорбують аніонні. Подібне імпрегнування дозволить покращити фіксацію не лише барвників, а й лікарських препаратів, тощо.

Метою даної роботи було дослідження закономірностей утворення супрамолекулярних структур ПГМГХ на силікагелі та полімерних гідрогелях (поліакриламіді та співполімері акриламідів з акриловою кислотою), вивчення сорбції синтетичних харчових барвників (індигокарміну, азорубіну та

шоколадного коричневого) на утворених гібридних матеріалах та розробка тестових і кольорометричних методик їх визначення у фазі сорбенту.

I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Синтетичні харчові барвники та їх вплив на організм людини

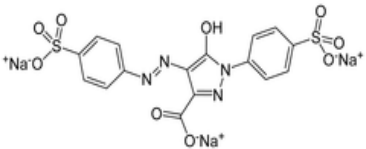
Колір є першим якісним атрибутом продуктів харчування, що оцінюється споживачами, і тому є важливим компонентом якості продуктів харчування, що відповідає ринковому визнанню. Значна кількість досліджень останніх років свідчить про те, що зловживання барвниками може викликати негативні наслідки, проте більшість видів барвників все ще широко використовуються в харчовій промисловості через їх низьку ціну, високу ефективність і відмінну стабільність.

Синтетичні харчові барвники – складні органічні сполуки, отримані хімічним шляхом. Більшість синтетичних барвників є біологічно інертними, стійкими до світла, температури і окиснювачів. Порівняно з натуральними барвниками, синтетичні надають більш яскравого та насиченого кольору продуктам. Синтетичні барвники є цінними в багатьох галузях, а саме: текстильна, паперова, харчова, фармацевтична, шкіряна, косметична та інші.

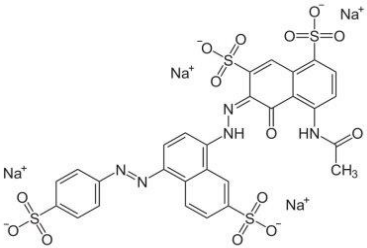
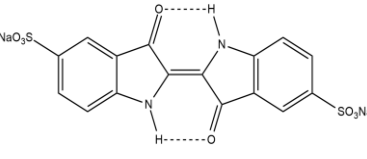
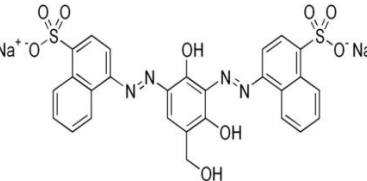
Відповідно до міжнародної цифрової системи кодифікації харчових добавок, усім харчовим барвникам присвоєно індекси від E100 до E199. В даний час відомо більше 60 найменувань синтетичних харчових барвників [1].

Таблиця 1.1.

Перелік деяких синтетичних харчових барвників та їх максимально допустимі рівні (МДР) в харчовій продукції [2].

Індекс E	Харчова добавка	Формула	Застосування у виробництві продукту	МДР, мг/кг або мг/дм ³
E 102	Тартразин		Безалкогольні ароматизовані напої	100
E 110	Жовтий сонячний захід		Зацукровані фрукти та овочі	200

			Прикраси та покриття Бісквіти, торти та вафлі	500
			Ароматизований плавлений сир	100
E120	Кармін		Десерти, включаючи ароматизовані молочні продукти	150
			Морозиво	30
			Соуси, спеції, приправи	500
			Гірчиця	300
E122	Азорубін, кармазин		Рибна ікра	300
			Сухі сніданки	100-200
			Спиртні напої	200
E124	Понсо 4R		Зацукровані фрукти	200
			Прикраси та покриття тортів	500
			Соуси, спеції, приправи	500
E131	Синій патентований		Вина, напої на основі вина та винні коктейлі, фруктові вина ігристі та витримані, сидр	200

E151	Діамантовий чорний		Рибний паштет та паштет з ракоподібних, копчена риба	100
			Бланшовані ракоподібні	250
E132	Індигокармін		Десерти, включаючи ароматизовані молочні продукти-морозиво	30
E155	Шоколадний коричневий НТ		Безалкогольні ароматизовані напої	50
			Зацукровані фрукти та овочі	200
			Кондитерські вироби	50

Насамперед всі синтетичні харчові барвники за своєю хімічною будовою можна розділити на декілька груп:

- триарилметанові (синій патентований V E 131, синій блискучий FCF E 133, зелений S E 142);
- хінолінові (хіноліновий жовтий E 104);
- індигоїдні (індигокармін E 132);
- азобарвники (тартазин E102, жовтий «сонячний захід» E 110, кармуазин E122, понсо 4R E 124, чарівний червоний AC E 129, чорний блискучий BN E 151, коричневий НТ E 155);
- ксантенові (еритрозин E 127).

Синтетичні харчові барвники використовують при виробництві різних продуктів, таких як: напої, соки, кисломолочні продукти, морозиво, джеми, м'ясні і рибні продукти, кондитерські вироби та ін.

Основним недоліком синтетичних барвників є їх токсичність. Синтетичні харчові барвники є ксенобіотиками, що відносяться до 3-го класу небезпеки [3].

Токсикологічні дослідження показали, що вони знижують рівень нейромедіатора допаміну в мозку, що викликає у дітей гіперактивність. Внаслідок чого в деяких країнах введено заборону на використання синтетичних барвників у продуктах харчування [4].

Проте в нашому повсякденному житті шкідливими можуть бути не лише самі пігменти, але і їх складові – хімічні реагенти у вигляді домішок, що входять до складу барвника. Зазвичай комерційні продукти барвників мають чистоту лише 80-85% [5].

Можливі такі порушення застосування синтетичних барвників в процесі виробництва харчових продуктів:

- використання барвників, без вказівок на маркуванні;
- використання заборонених барвників;
- перевищення вмісту синтетичних барвників в продукції.

За токсичним ефектом синтетичні харчові барвники можна розділити на такі групи:

- ті, що викликають злоякісні пухлини: E103, E105, E121, E123, E125, E126, E130, E131, E142, E152, E210, E211, E213-217, E240, E330, E447.
- ті, що викликають захворювання шлунково-кишкового тракту: E221-226, E320-322, E338-341, E407, E450, E461-466.
- алергени: E230-232, E239, E311-313.
- ті, що викликають хвороби печінки й нирок : E171-173, E320-322.

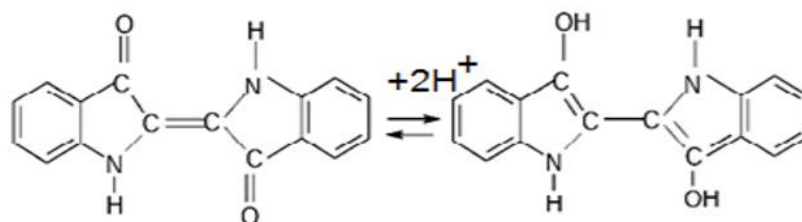
Варто зазначити, що барвники E102, E104, E110, E122, E124, E129 офіційно дозволені в Україні

Індигокармін E132 (індиго-5,5-дисульфонат натрію) – синтетичний барвник синього кольору, добре розчинний у воді. Синтез проводять шляхом сплавлення амідю натрію і фенілгліцину. Індигокармін використовують в якості кислото-основного індикатора (перехід забарвлення від синього до жовтого відбувається при рН 11,6 – 14,0), а також для фотометричного визначення нітратів.

Найчастіше індигокармін застосовують при фарбуванні безалкогольних напоїв, лікерів, морозива, десертів та інших кондитерських виробів. Норма даної речовини встановлена – не більше 0,5 г/кг продукту.

Крім харчової промисловості, також використовують у фармацевтиці для фарбування капсул, таблеток, а також в медичних тестах, які необхідні для перевірки нормальної роботи нирок, для фарбування та ополіскування волосся, а також в текстильному виробництві для фарбування бавовни і шовку, а ще застосовують для виготовлення чорнила.

Доведено, що він негативно впливає на організм людини, провокуючи алергічні реакції і напади задухи. При порушенні технологічного процесу виготовлення продуктів з E132 в якості складової, результатом для людини можуть бути нудота, нездужання, а також порушення серцевої роботи [6]. Індигокармін E132 змінює забарвлення в лужному середовищі при рН 6,7 – 8 забарвлення стає синьо-зеленим, при рН 9 – зеленим, а при підвищенні рН до 10,5 – 12,5 змінюється на жовтий і утворюється семіхінон за схемою [7].



Шоколадний коричневий НТ E155 (динатрієва сіль 4,4-[(2,4-дигідрокси-5-гідроксиметил)-м-фенілен)-біс(азо)]-ди-1-нафталін-сульфо кислоти).

Барвник синтетичного походження, який своєму складі, містить вугільний дьоготь і азобарвник, може виступати в двох формах: у вигляді натрієвої солі, а також алюмінієвого лаку, який використовується для глазурування.

Шоколадний коричневий зазвичай використовують у харчовій промисловості для надання яскравого кольору продуктам, які втратили своє забарвлення при термічній обробці. Найчастіше його використовують у кондитерських виробках, молочних продуктах, ароматизованих напоях, соусах та спеціях. Також можуть використовувати для фарбування фармацевтичних та косметичних виробів [4].

Застосування шоколадного коричневого заборонено в таких країнах, як США, Франція, Бельгія, Німеччина, Данія, Норвегія, Швейцарія, Швеція, Австралія, а також в Україні. Норма даної речовини встановлена - 1,5 мг/кг ваги тіла в день. Дітям забороняється вживати продукти в складі яких містяться E155, оскільки його складові накопичуються в організмі і викликають гіперактивність. Крім того, цей барвник здатний викликати алергічні реакції, а також має токсичний вплив на нирки [8].

Азуробін (кармазин, харчова добавка E122) – водорозчинний синтетичний азобарвник, залежно від концентрації у воді набуває різного забарвлення від блакитно-червоного до жовто-червоного. Він є похідним кам'яновугільної смоли [9]. Зазвичай використовується у вигляді динатрієвої солі з домішками хлориду та сульфату натрію. Синтетичний харчовий барвник дозволений в Україні та використовується у харчовій промисловості.

Найчастіше азуробін використовують у джемах, сиропках, соках, кондитерських виробках, йогуртах, соусах та багатьох інших продуктах харчування. Норма даної речовини встановлена – не більше 4 мг/кг ваги тіла та відноситься до 3 групи класу небезпеки. Крім харчової промисловості, також використовують у фармацевтиці для фарбування капсул, таблеток, а також застосовується в косметології та парфумерії. Доведено, що при вживанні він негативно впливає на організм людини, при цьому викликаючи алергічні реакції у вигляді почервоніння та висипу на шкірі, а також може призвести до утворення ракових захворювань.

1.2. Методи концентрування та визначення синтетичних барвників

Спектр методів для визначення барвників досить широкий. В основному використовують хроматографічні, електрохімічні методи, капілярний електрофорез і простіший спектрофотометричний метод [10-12].

Першою стадією аналізу є пробопідготовка, яка передуює кількісному визначенню. Складність та тривалість цієї стадії буде впливати і на вартість аналізу. В ідеалі, аналіт має кількісно вилучатись та відділятися від матричних компонентів. Залежно від об'єкта, можна виділити кілька основних способів виділення харчових барвників, а саме: сорбція, екстракція різними розчинниками, а в деяких випадках і поєднання цих способів.

Визначення синтетичних барвників в алкогольній продукції регулює ГОСТ 32073-2013 [13], згідно з яким пропонується два основних методи визначення масової частки барвників: денситометричний та спектрофотометричний.

У випадку спектрофотометричного методу барвники попередньо концентрують на твердих сорбентах (силікагель, целюлоза) з подальшим фотометричним детектуванням. Денситометричний метод передбачає використання в якості сорбенту оксиду алюмінію та подальше хроматографування в тонкому шарі сорбенту.

Ці два методи високочутливі і мають можливість визначати низькі концентрації синтетичних барвників. Проте їм притаманний ряд недоліків, а саме:

- дослідження оптичних вимірів мають проводитись з використанням відповідної апаратури;

- для проведення експерименту потребують великі об'єми сорбентів (20-30 г силікагелю або целюлози) та органічних розчинників, які є токсичними для організму;

- з використанням розчину аміаку, кухонної солі та метанолу проводять десорбцію барвників[14].

Тому актуальним є пошук нових ефективних сорбентів для концентрування синтетичних харчових барвників, а також розробка простих та дешевих методик їх наступного визначення.

Одним із способів визначення харчового барвника жовтого «сонячний захід» (ЖСЗ), заснований на сорбційному вилученні барвника з використанням силікагелю, модифікованого алкільними групами, та наступному визначенні барвника твердофазно-фотометричним методом [15]. Спосіб передбачає використання катіонної ПАР для попереднього одержання асоціату з барвником, а також контроль рН розчину.

Також слід звернути увагу на роботу [16] авторами якої було запропоновано нову методику для кількісного визначення штучного барвника, жовтий «сонячний захід», в безалкогольних напоях кольорометричним методом шляхом обробки зображень (RGB гістограм). Розроблений метод має переваги порівняно з альтернативними методами, такими як ВЕРХ. Даний метод не вимагає попередньої обробки зразків або використання будь-яких типів розчинників і реагентів, використовує дешеве обладнання і планшетний сканер. Описаний метод дозволяє кількісно визначити жовтий «сонячний захід» в ізотонічних напоях і апельсинових соках, в діапазоні 7,8-39,7 мг/дм³, причому відносні похибки не перевищували 10 %. Застосування цифрових зображень у аналізі продуктів харчування є дуже перспективним, оскільки відкриває можливості для автоматизації аналізу.

У роботі [17] запропонований метод визначення тартразину Е102з використанням тонкошарової хроматографії (ТШХ). Метод включає переведення зображень пластинки ТШХ у графічний формат з використанням планшетного сканера, з подальшою обробкою зображення, отриманого за допомогою програмного пакета Adobe Photoshop 5.0, в колірному режимі RGB.

Авторами роботи [18] були розроблені нові тест-системи та експрес-методи для швидкого виявлення синтетичних харчових барвників у напоях, що ґрунтується на селективній адсорбції синтетичних харчових барвників з

напоєю специфічним адсорбентом Ріосорб на основі хітозану. Спосіб дозволяє проводити скринінг зразків на синтетичні харчові барвники в присутності природних барвників за допомогою диференціальної спектрофотометрії після адсорбції. Зазначений адсорбент забезпечує адсорбцію синтетичних харчових барвників та істотно не взаємодіє з природними барвниками напоїв.

Для поліпшення розділення синтетичних харчових барвників авторами [19] було запропоновано простий і відносно швидкий метод аналізу барвника з використанням цифрових зображень, отриманих за допомогою планшетного сканера. Метод одночасно використовували для визначення чотирьох харчових барвників, а саме: азорубіну, діамантового синього, жовтого «сонячний захід» і хінолінового жовтого, в бінарних сумішах без необхідності будь-якого попереднього етапу розділення в комерційних продуктах. Для приготування кольорових плям, поміщали розчини барвників на папір Whatman № 43, залишали на деякий час і поміщали на скляну пластину планшетного сканера.

Відомий ще з один спосіб визначення [20] та концентрування азобарвників з використанням кремнезему, модифікованого цетилпіридиній хлоридом. Виявлено, що максимальна адсорбція барвника у фазі сорбенту відбувається при рН 1,5–2,5 і становить від 2 до 9 мкмоль/г. На основі проведених сорбційних досліджень запропонована спектрофотометрична методика визначення тартразину, жовтого «захід сонця» FCF, алюра червоного AC, понсо 4R та азорубіну в продуктах харчування, у твердій фазі сорбенту.

Авторами [21] було досліджено можливість визначення азорубіну, діамантового синього, жовтого «захід сонця» та хінолінового жовтого у бінарних сумішах. Запропонована методика ґрунтується на аналізі цифрового зображення зразків, одержаних шляхом нанесення досліджуваних та стандартних розчинів барвників на папір, за допомогою планшетного сканера. За оптимальних умов лінійні діапазони становлять (20–250 мг/л) та межа

виявлення від 4,82 до 8,05 мг/л. Запропонований метод був успішно використаний для визначення деяких барвників у бінарних сумішах.

Також у роботі [22], авторами було запропоновано методику кольориметричного визначення барвників діамантового синього, жовтого «захід сонця», понсо 4R та тартразину в напоях та соках, методом твердофазної екстракції. Визначали барвники в діапазоні 0,01–3,0 мг (коефіцієнт кореляції вище 0,995) при рН 2-4. До барвників додавали оцтову кислоту для перетворення їх у молекулярну форму, щоб максимально виділити в тверду фазу поліметилметакрилатної матриці. Метод був застосований для визначення концентрації барвників у водній фазі з використанням спектрофотометрії шляхом побудови калібрувальних кривих на відповідних довжинах хвиль.

В роботі [23] були запропонована методика кількісної оцінки вмісту тартразину та алюра червоного у продуктах харчування за допомогою одержання цифрового зображення. Зразки розчинів для сканування поміщали в мікротитраційні планшети та за допомогою сканера отримували RGB зображення. Для визначення барвника також були побудовані моделі PLS. Середньоквадратичні помилки 3,3 та 3,0 для тартразину та 1,1 та 1,2 для алюра-червоного відповідно для перехресної перевірки та зовнішньої перевірки. Запропонований кольориметричний метод не потребує жодної попередньої пробопідготовки чи відділення барвників.

У роботах [24, 25] було проведено дослідження по визначенню алюра червоного за допомогою сенсорних методик у різній харчовій продукції. Були розроблені датчики з поєднанням наноматеріалів хітозану та багатостінної вуглецевої нанотрубки (MWCNT). Запропонований електрохімічний метод дозволяє виявляти барвник алюра червоний в широкому діапазоні концентрацій від 0,5 до 10 ppm, але межа виявлення становить до 0,4 ppm, при рН-7. Розроблений електрохімічний метод дає можливість визначити синтетичний барвник у харчовій продукції, таких як, цукерки, морозиво та безалкогольний напій.

Ще один спосіб розроблений авторами роботи [26] включає процедуру твердофазної екстракції для попереднього концентрування алюра червоного АС у зразках води в колонці з сорбентом на основі полістирол-дивінілбензолу. Межа виявлення алюра червоного становить 2,35 мкг/дм³. Визначення вмісту барвника в зразках проводили за допомогою спектрофотометрії при 506 нм.

Високу спорідненість до сульфобарвників проявляють силікагелі модифіковані аміногрупами та четвертинними амонійними солями [27]. Інша методика полягає в модифікуванні поверхні кремнезему полімерами [28]. В роботі досліджено способи модифікування поверхні кремнезему за рахунок різних полімерів та олігомерів: поліетиленгліколю та поліетиленіміну. Взаємодія відбувається за рахунок позитивно зарядженої макромолекули полімеру з поверхнею кремнезему, за допомогою утворення водневих та іонних зв'язків. Полімерні сполуки взаємодіють з різними реагентами в розчині для хроматографічного розділення сполук.

Проте, не зважаючи на заяви багатьох хіміків-синтетиків про можливість ковалентного закріплення на поверхні кремнеземів практично будь-якої органічної сполуки, їх хімічна фіксація на поверхні неорганічних носіїв, в основному оксидів кремнію, супроводжується рядом вагомих обмежень, а саме:

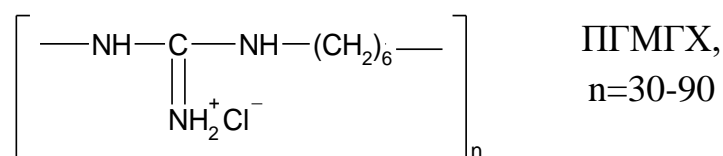
- складність їх синтезу;
- недоступність кремнійорганічних модифікаторів та їх обмежений вибір;
- неможливість прищеплення необхідної функціональної групи в одну стадію;
- необхідність спеціальної підготовки хіміка-синтетика і відповідного спеціального обладнання як синтетичної, так і аналітичної лабораторії.

1.3. Створення та використання сорбентів, модифікованих полігексаметиленгуанідином

Останнім часом широко використовується підхід до створення сорбентів модифікованих поліамінами та органічними сульфореагентами. В попередніх роботах розроблено ряд сорбентів селективної або колективної дії з іммобілізованим на поверхні поліаміном – полігексаметиленгуанідин хлоридом (ПГМГХ).

Такі сорбенти успішно використовується для попереднього концентрування і визначення вмісту неорганічних та органічних сполук у водних розчинах. Вибір ПГМГХ обумовлений його високою сорбційною здатністю на поверхні кремнезему з поєднанням властивостей поверхнево-активної речовини та іонообмінника [29].

Солі ПГМГХ представляють собою високомолекулярні похідні специфічної основи гуанідину. Схема гуанідинового угруповання наведена нижче.



Закріплений на поверхні кремнезему ПГМГХ являє собою проміжний шар, який здатен приєднувати аніонні речовини, такі як сульфобарвники, з утворенням супрамолекулярних структур: *Сорбент-ПГМГХ- SO₃R*⁻, в яких всі три реагенти зв'язані між собою за рахунок невалентних взаємодій.

В якості матриці можуть бути використані будь-які матеріали, що містять кислотні чи гідроксильні групи. Зокрема вже було розроблено та досліджено сорбційні властивості ряду сорбентів, імпрегнованих ПГМГ, на основі неорганічних оксидів та кристалічної целюлози (табл. 1.2) [30].

Таблиця 1.2.

Використані сорбенти й характеристики їх поверхні

Оксид	Розмір частинок	Питома поверхня м ² /г	Діаметр пор, нм
Al ₂ O ₃	63-200 мкм	256	8-15
ZrO ₂	50 мкм	14	-
TiO ₂	35 мкм	10	-
Силохром С-80	0,1 – 0,2 мм	≈ 80*	50**
Силохром С-120	0,1 – 0,2 мм	≈ 120*	35**
Silica gel 60	0,1 – 0,2 мм	270***	6 ***
Кристалічна целюлоза	60 мкм – 0,02 мм	-	-

* згідно паспортних даних

**по даним [1]

***дані отримані методом БЕТ

Для модифікування до наважки сорбенту додавали водний розчин полігексаметиленгуанідину, контактували протягом кількох годин при постійному перемішуванні, отриманий сорбент промивали та просушували при температурі 70 °С. Потім додавали розчин комплексоутворюючого реагенту, промивали та просушували при кімнатній температурі. Таким чином отримували «супрамолекулярні сорбенти», в яких усі три реагенти зв'язані за рахунок нековалентних взаємодій.

Встановлено, що закріплення ПГМГ на поверхні силікагелю відбувається за рахунок утворення багатоцентрових водневих зв'язків між аміногрупами ПГМГ і гідроксильними групами поверхні [29]. При цьому сорбційна рівновага досягається за 3 хв, і ПГМГ міцно тримається на поверхні в інтервалі рН від 0 до 9. Наступне закріплення органічного реагенту відбувається за рахунок електростатичної взаємодії від'ємно заряджених сульфогруп органічного реагенту з протонованими аміногрупами ПГМГ, які не приймають участь в утворенні водневих зв'язків з поверхневими

гідроксильними групами. Даний спосіб дозволяє закріпити на поверхні оксиду практично будь-який органічний реагент, який має в своєму складі аніонні групи.

У роботі [31] було досліджено сорбцію ПГМГ з розчинів на поверхні силікагелю і кристалічної целюлози (КЦ) в статичному і динамічному режимі. Сорбція ПГМГ на силікагелі відбувається за рахунок водневих зв'язків між гуанідиновими та гідроксильними групами на поверхні в інтервалі рН 2 – 8. Кількісна сорбція на кристалічній целюлозі відбувається в інтервалі рН 6-9. Внаслідок подальшої обробки сорбентів, модифікованих ПГМГ, еозином на поверхні утворюються забарвлені у рожевий колір асоціати, інтенсивність забарвлення яких залежить від вмісту сорбованого ПГМГ. Цей процес був використаний для створення твердофазно-фотометричних, кольориметричних, візуально-тестових та фотометричних (після десорбції) методик визначення ПГМГ у розчинах.

Оскільки більшість синтетичних харчових барвників є органічними сульфореагентами, які здатні вилучатися з водних розчинів на поверхні силікагелів з іммобілізованим полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом, в попередніх роботах було запропоновано використання даного сорбенту для їх концентрування [30].

В роботі [29] було досліджено закономірності адсорбції азорубіну, тартразину, жовтого “сонячний захід” та діамантового синього на силікагелі з іммобілізованим ПГМГХ. Показано що, кількісне вилучення всіх барвників відбувається в інтервалі рН 3 – 5, а час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 15 хв. Кількісна десорбція барвників з поверхні досягається з використанням суміші водного розчину хлориду натрію з етанолом. Запропоновано застосування SiO₂-ПГМГХ для концентрування харчових барвників з їх наступним визначенням у фазі сорбенту сорбційно-фотометричним, кольориметричним та тест-методами. Такий спосіб не потребує додаткових реагентів та складної оптичної апаратури і дозволяє

визначати вміст барвників у водних розчинах з необхідною точністю та чутливістю.

Авторами [32] було досліджено сорбцію Феруму на оксиді цирконію, що був модифікованим полігексаметиленгуанідином з ферозиним і ференом С. Сорбційна ємність ZrO_2 -ПГМГ по відношенню до органічних реагентів становить 25 мкМ/г для феррозину і 5 мкМ/г для ферену С та відбувається при рН 3–7. Молекули феррозину розташовуються перпендикулярно поверхні, а ферену С паралельно поверхні сорбенту за рахунок електростатичної взаємодії сульфогруп реагентів з протонуваними аміногрупами ПГМГ. Кількісне вилучення Fe (II) з розчину відбувається в інтервалі рН = 2.5-7.0. Одержані сорбенти використовували для розробки методик сорбційно-фотометричного та тест-визначення заліза в природних водоймах.

Запропоновано ще один сорбент для визначення заліза на основі кремнезему послідовно модифікованого ПГМГ та комплексоутворюючим реагентом 7-йод-8-гідроксихінолін-5-сульфокислотою (Феррон) [33]. Час встановлення сорбційної рівноваги коливається в межах 10 хвилин, фіксація феррону на поверхні SiO_2 -ПГМГ відбувається в діапазоні рН 2-7. Визначення вмісту Fe (III) в природних водах було здійснено за рахунок тест-методу та кольорових шкал.

Авторами [34] було описано сорбцію Cu у статичному та динамічному режимі на сорбентах на основі оксидів алюмінію, цирконію і титану, які в свою чергу були модифіковані полігексаметиленгуанідином та батокупроїндисульфокислотою (Batocuprsulfo). Для аналізу мідь (II) відновлювали до міді (I) з використанням гідроксиламіну. Максимальний ступінь вилучення Cu (I) неорганічними оксидами спостерігався в інтервалі рН=6-7. Одержані поверхневі комплекси використовували для створення методик сорбційно-фотометричного та тест-визначення вмісту міді у природних водах. Найкращим виявився метод з використанням оксиду алюмінію у якості матриці.

Автори [35, 36] використали подібний підхід і для визначення паладію в промивних водах та в автомобільному каталізаторі для чистого згорання палива. Сорбція проводилась за допомогою кремнезему, який в свою чергу був модифікованим полігексаметиленгуанідом з нітрузо-*R*-сіллю. На поверхні кремнезему фіксація нітрузо-*R*-сілю відбувається за рахунок двох негативно заряджених сульфогруп. Паладій при взаємодії з нітрузо-*R*-сілю утворює червоні комплекси у водному розчині в діапазоні рН від 2 до 10. Час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 5 хвилин. Ця методика запропонована для тест-визначення металу у водах.

Ще одне дослідження було присвячене [37] розробці методик концентрування Hg(II), Cu(II), Au(III), Pt(II), Pd(II) та Ag(I). Сорбція металів проводилась за допомогою кремнезему модифікованого полігексаметиленгуанідом з 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрію (унітіол, Un). Унітіол при взаємодії з багатьма металами піддається окисненню та утворює унітіолатні комплекси внаслідок чого зменшується сорбційна ємність. В зв'язку з цим використовували два підходи: метали сорбували у вигляді іонів на SiO₂-ПГМГХ-Un та у вигляді їх унітіолатних комплексів на поверхні SiO₂-ПГМГХ. Сорбційна ємність SiO₂-ПГМГХ-Un ($C_{Un} = 0,013$ ммоль/г) складає по відношенню до Ag (I) 0,013, Au (III) – 0,003, Cu (II) – 0,041, Pt (II) – 0,006 ммоль/г в діапазоні при рН 2-8. Дана методика запропонована для визначення металів у природних водах атомно-адсорбційним методом після десорбції.

Розроблено метод визначення вмісту металів за допомогою сорбенту на основі SiO₂-ПГМГХ з органічним комплексоутворюючим реагентом: 8-оксихінолін-5-сульфо кислотою (Oxin) [38]. Концентрування іонів металів або їх комплексів з Oxin в динамічному режимі проводили пропусканням розчину металів через колонку, що містить сорбент. Сорбент кількісно вилучає іони Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III) та Al(III) при рН 4-7, Mn(II) - рН 5,5-7,0. Сорбовані метали елюювали в динамічному режимі 1 М HNO₃ з наступним визначенням їх вмісту атомно-емісійним методом.

Авторами [39] був синтезований цікавий сорбент на основі сапропелю, який був модифікований полігексаметиленгуанідином та гуміновими кислотами. Одержані сорбенти були застосовані для концентрування іонів паладію та нікелю з водних розчинів. Фіксація ПГМГ на поверхні сапропелю відбувається внаслідок взаємодії між вільними силанольними групами сорбенту та аміногрупами полігексаметиленгуанідину. Значення статичної ємності синтезованого гумінового сорбенту для паладію становило $38,8 \pm 2,7$, а для іонів нікелю становило $32,0 \pm 1,8$ мг/г при рН=1, та час сорбційної рівноваги складав 24 години.

Ще одна робота [40] присвячена сорбції Pb^{2+} , Cu^{2+} та Hg^{2+} з водних розчинів з використанням сорбенту, який отриманий внаслідок послідовної обробки силікагелю полігексаметиленгуанідином лінійної структури та гуміновими кислотами. Metали при взаємодії з гуміновими кислотами утворюють комплекси різного складу: ртуть (II) реагує з утворенням дизаміщеного комплексу ртуті (II) при рН 0-3 і однозаміщеного комплексу при рН 5-10; мідь (II) реагує з гуміновими кислотами, утворюючи однозаміщений комплекс міді (II) при рН 4-10. Максимальна сорбція іонів металів спостерігається в межах наступного рН діапазону: 4-8 для міді (II), 4-6 для свинцю (II) і 5-11 для ртуті (II). Даний підхід дає можливість вилучати метали з води за допомогою твердого сорбенту для їх подальшого аналізу.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Реагенти, розчини, апаратура

Вихідні розчини шоколадного коричневого НТ (Е155) (фірми Ajanta, вміст основної речовини $\approx 76\%$), азорубіну та індигокарміну (фірми Ajanta, вміст основної речовини $\approx 95\%$) з концентрацією ($C=0,5$ г/дм³) готували шляхом розчинення точної наважки барвника в дистильованій воді, в перерахунку на чисту речовину.

Для синтезу сорбенту СГ-ПГМГХ використовували силікагель (Silica Gel 60 фірми «Merck», фракція 0,06-0,2 мм, середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 260 м²/г) та полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (виробництва Шосткінського заводу хімічних реактивів, Мм~10000).

Для дослідження сорбції ПГМГХ використовували просторово зшиті гідрогелі акрилового ряду (синтезовані в ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка) у вигляді гранул розміром до 0,5 мм та з діаметром пор до 20 нм, а саме: гомополіакриламідний гель (ПАА) та співполімерний гідрогель на основі акриламідну та акрилової кислоти (АА-АК).

Вихідний розчин ПГМГХ з концентрацією 1 г/дм³ готували розчиненням точної наважки полімеру в дистильованій воді та перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 2 годин до повного розчинення. Для синтезу сорбентів до 100 см³ водного розчину ПГМГХ (1 г/дм³) контактували з 10 г сорбенту при постійному перемішуванні протягом 5 годин, далі сорбент промивали дистильованою водою та висушували.

Для створення рН використовували 0,1 М розчини хлоридної кислоти та гідроксиду натрію. Для вимірювання рН розчинів використовували рН-метр рН-150М. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою фотоколориметра КФК-2. Для кольориметричного визначення барвника використовували планшетний сканер Artec/1236USB.

Синтез гібридного сорбенту на основі поліакриламідну, модифікованого ПГМГ (ПАА-ПГМГ). Вихідний розчин ПГМГХ з концентрацією 0,04 г/дм³

готували розчиненням точної наважки полімеру в дистильованій воді та перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 2 годин до повного розчинення. Для синтезу сорбенту 200 см³ водного розчину ПГМГХ (0,04 г/дм³) контактували з 5 г гідрогелю ПАА (поліакриламід) при постійному перемішуванні протягом 2 годин, далі сорбент промивали дистильованою водою та висушували при 36°C. Після повного висихання механічно його подрібнювали для подальшого використання.

Синтез гібридного сорбенту на основі співполімеру акриламід з акриловою кислотою, модифікованого ПГМГ (АА-АК-ПГМГ). Вихідний розчин ПГМГХ з концентрацією 0,7 г/дм³ готували розчиненням точної наважки полімеру в дистильованій воді та перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 2 годин до повного розчинення. Для синтезу сорбенту 200 см³ водного розчину ПГМГХ (0,7 г/дм³) контактували з 10 г гідрогелю АА-АК (акриламід з акриловою кислотою) при постійному перемішуванні протягом 2 годин, далі сорбент промивали дистильованою водою та висушували при 36°C. Після повного висихання механічно його подрібнювали для подальшого використання.

Для визначення рівноважної концентрації ПГМГ використовували фотометричну методику з використанням еозину [41]. Вимірювання проводили при довжині хвилі $\lambda=540$ нм в присутності фосфатного буферу.

2.2. Залежність сорбції синтетичних харчових барвників від рН розчину

Проводження сорбції барвників відбувалось у такій послідовності: в конічні колби певного об'єму вносили наважку сорбенту масою 0,1 – 0,2 г контактували з 25 см³ водного розчину барвника зі значенням рН від 1 до 10, при інтенсивному перемішуванні (рН розчину регулювали додаванням необхідної кількості 0,1М хлоридної кислоти чи 0,1М NaOH). Рівноважний розчин зливали, встановлювали рівноважну концентрацію барвника

фотометричним методом. Ступінь вилучення розраховували за різницею початкового та рівноважного вмісту барвників у рідкій фазі за формулою:

$$R, \% = \frac{C_o - C_{рівн}}{C_o} \times 100\%$$

де C_o – вихідна концентрація барвника, C_p – концентрація барвника в рівноважному розчині.

Рівноважну концентрацію барвників визначали фотометричним методом шляхом вимірювання оптичної густини (A) розчинів барвників на колориметрі КФК-2 при $\lambda=490$ нм (ШК), $\lambda=590$ нм (ІК) та $\lambda=540$ нм (АЗ), відповідно, відносно дистильованої води, товщина кювети $l=1$ см. Для побудови калібрувального графіку в координатах $A=f(C, \text{ г/дм}^3)$ використовували розчини синтетичних барвників з різними концентраціями.

2.3. Дослідження кінетики адсорбції барвників

В конічні колби вносили наважки сорбенту, додавали 25 см³ розчинів барвників з певним значенням рН. Контакт фаз проводили протягом проміжку часу в діапазоні 1-60 хвилин при інтенсивному перемішуванні. Розчини відокремлювали від твердої фази фільтруванням та встановлювали рівноважні концентрації синтетичних барвників в водній фазі фотометричним методом. Розраховували повноту сорбції за різницею початкової та рівноважної концентрації вмісту барвників у водній фазі за формулою:

$$R, \% = \frac{C_o - C_{рівн}}{C_o} \times 100\%$$

де C_o – вихідна концентрація барвника, C_p – концентрація барвника в рівноважному розчині.

2.4. Дослідження рівноважних процесів сорбції барвників

Сорбент масою 0,1 – 0,2 г контактували з 25 см³ розчину, зі змінною концентрацією, впродовж 1 – 24 годин. Розчин відфільтровували від сорбенту, встановлювали рівноважну концентрацію барвників в рівноважному розчині фотометричним методом. Розраховували сорбцію за різницею початкового та рівноважного вмісту барвників у рідкій фазі. Адсорбцію (*A*), виражену в мг/г, розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V \cdot 1000}{m_c}$$

де C_0 – вихідна концентрація барвника, C_p – концентрація барвника в рівноважному розчині, V – об'єм досліджуваного розчину, дм³; m_c – маса сорбенту, г.

2.5. Приготування зразків для визначення шоколадного коричневого НТ, індигокарміну та азорубіну на СГ-ПГМГХ, ПАА-ПГМГ та АА-АК-ПГМГ

Зразки для побудови градувальних залежностей отримували наступним чином: наважку сорбенту масою 0,2 г або 0,1 г контактували з 25 см³ розчинів барвників з різною концентрацією. Адсорбат відфільтровували та промивали дистильованою водою до знебарвлення промивних вод. Зразки висушували при кімнатній температурі та проводили вимірювання забарвлення твердої фази кольорометрично. Для цього зразки сканували з використанням планшетного сканера Artec/1236USB з роздільною здатністю 300 dpi. Отримані файли зображень аналізували в координатах RGB за допомогою програми Photoshop. Для цього виділяли овальну область на зображенні зразку, усереднювали колір та визначали інтенсивність каналів кольоровості. Градувальну залежність будували в координатах «інтенсивність каналів кольоровості від концентрації барвника у розчині». Математичну обробку проводили за допомогою програми Origin.

III. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Сорбція та визначення індигокарміну та шоколадного коричневого на силікагелі, модифікованому полігексаметиленгуанідином

3.1.1. Вплив рН розчину на сорбцію шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ

Сорбцію шоколадного коричневого НТ (E155) та індигокарміну на СГ-ПГМГХ вивчали в статичних умовах в інтервалі рН від 1 до 10. Отримані залежності ступеню вилучення індигокарміну та шоколадного коричневого від рН на СГ-ПГМГХ розчину наведено на рис.3.1 та рис.3.2, відповідно.

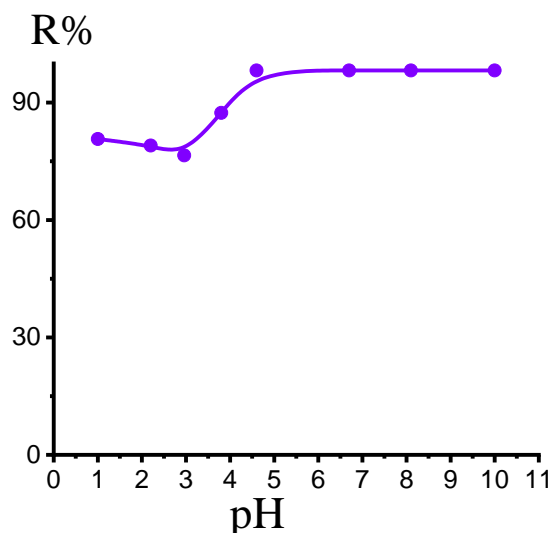


Рис.3.1. Залежність ступеню вилучення індигокарміну на СГ-ПГМГХ від рН розчину ($m_c=0,2$ г, $V_{p-ny}=25$ см³, $C=0,04$ г/дм³, $\tau=2$ год)

Як видно з рисунка 3.1 максимальний ступінь вилучення індигокарміну спостерігається в інтервалі рН від 4,6 до 10 і становить 98 %. Згідно діаграми розподілу іонних форм ІК (рис 3.3) у розчині, за цих умов барвник E132 знаходиться у вигляді двозарядного аніону. Індигокармін, на відміну від досліджених в попередніх роботах [29] барвників кількісно вилучається з розчину в широкому діапазоні рН, що може бути пов'язано з

утворенням додаткових водневих зв'язків між барвником та ПГМГ за рахунок N-H груп барвника.

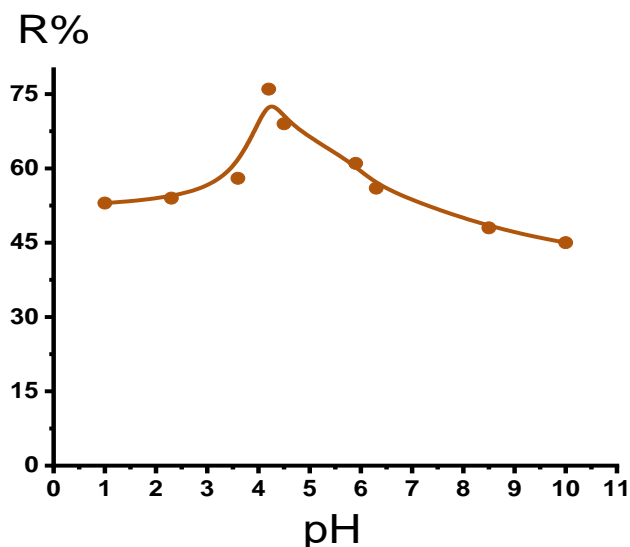


Рис.3.2. Залежність ступеню вилучення шоколадного коричневого на СГ-ПГМГХ від pH розчину ($m_c=0,2$ г, $V_{p-ny}=25$ см³, $C=0,03$ г/дм³, $\tau=2$ год)

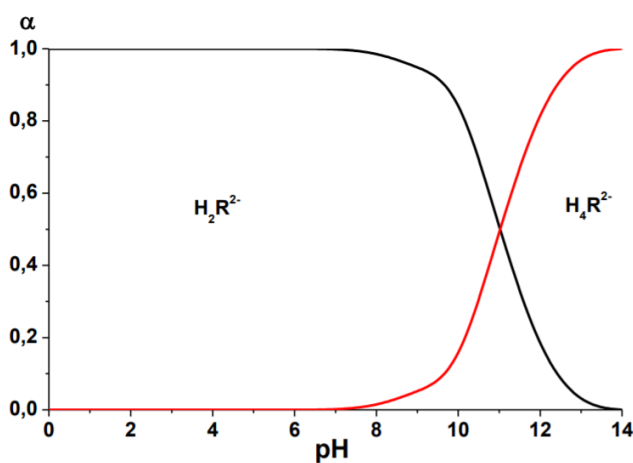
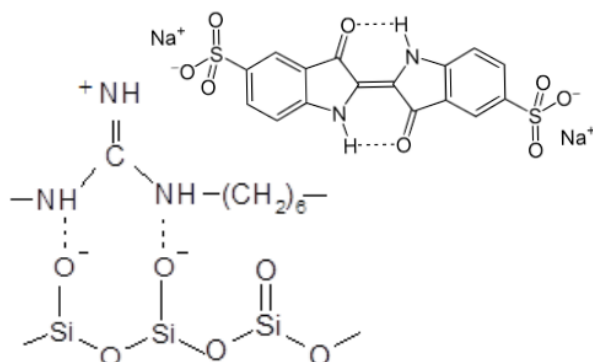


Рис.3.3. Діаграма розподілу іонних форм індигокарміну в розчині

В той же час максимальний ступінь вилучення шоколадного коричневого спостерігається в інтервалі pH від 4,5 до 5, та не перевищує 75%. Така особливість сорбційної поведінки ШК може бути пов'язана зі значною кількістю домішок (25 %) в комерційному продукті, до складу яких входять кам'яновугільні смоли.

Отже можна припустити, що фіксація барвників відбувається за рахунок міжйонної взаємодії, негативно заряджених сульфогруп барвників з гуанідиновими групами ПГМГ, з утворенням на поверхні силікагелю супрамолекулярних структур типу:



3.1.2. Час встановлення сорбційної рівноваги шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ

На рис.3.4. та рис.3.5. наведено залежності сорбції індигокарміну та шоколадного коричневого від часу контакту фаз, відповідно. Як видно з отриманих графіків, адсорбційна рівновага у випадку індигокарміну встановлюється за 15 хв. У випадку шоколадного коричневого для досягнення стану рівноваги необхідно контактувати фази протягом 1 години.

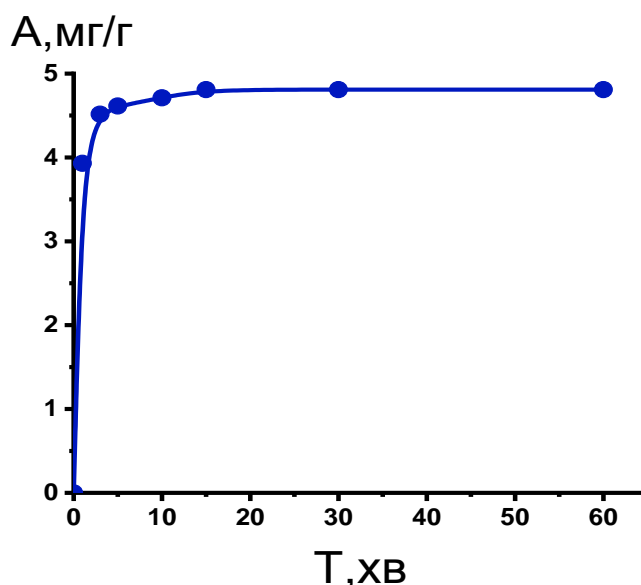


Рис.3.4. Залежність ступеню вилучення індигокарміну на СГ-ПГМГХ від часу контакту фаз ($m_c=0,2$ г, $V_{p-ну}=25$ см³, $C=0,03$ г/дм³, рН=5)

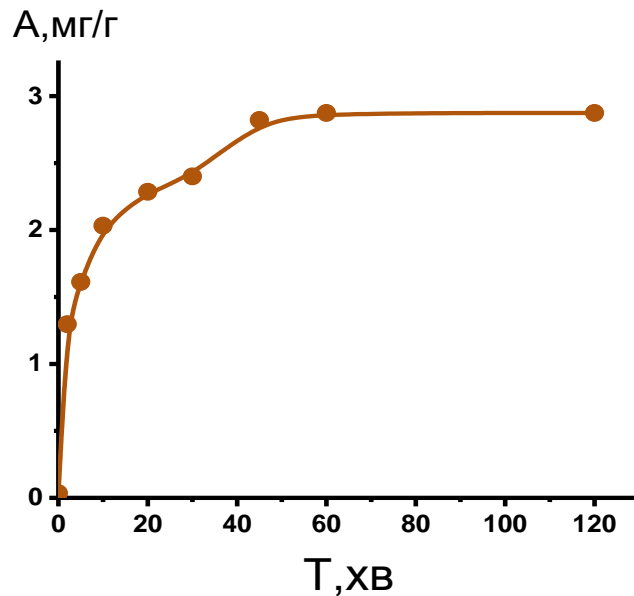


Рис.3.5. Залежність ступеню шоколадного коричневого на СГ-ПГМГХ від часу контакту фаз ($m_c=0,2$ г, $V_{p-ny}=25$ см³, $C=0,03$ г/дм³, рН=4,5).

На початковій стадії сорбції спостерігається швидке вилучення барвників з розчину, що пов'язано з великою кількістю вільних адсорбційних центрів [29]. Подальше зниження швидкості адсорбції пов'язане зі зменшенням кількості доступних адсорбційних центрів та досягнення стану рівноваги.

3.1.3. Ізотерми сорбції шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ

Ізотерми сорбції досліджених харчових барвників на СГ-ПГМГ отримані в оптимальних умовах сорбції наведені на рис.3.6 та 3.7. З ізотерм сорбції видно, що при низьких концентраціях індигокарміну спостерігається його кількісне вилучення з розчину.

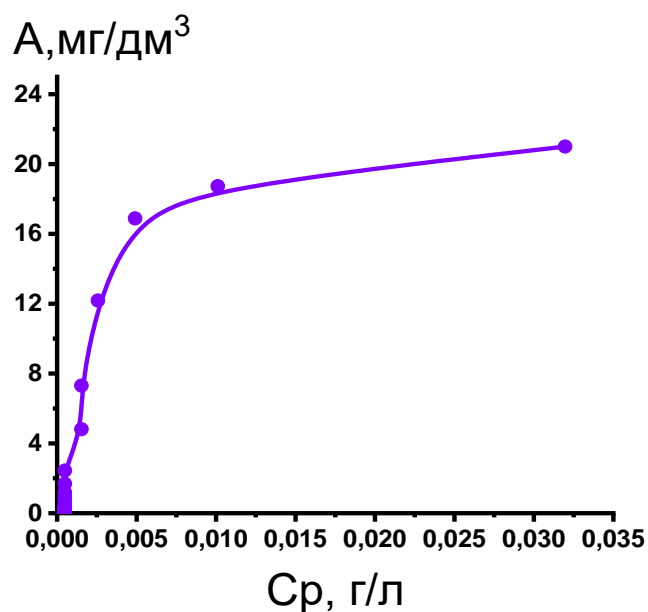


Рис. 3.6. Ізотерма сорбції індигокарміну на СГ-ПГМГХ ($m_c=0,2$ г, $V_{p-ну}=25$ см³, рН=5, $\tau=1$ год)

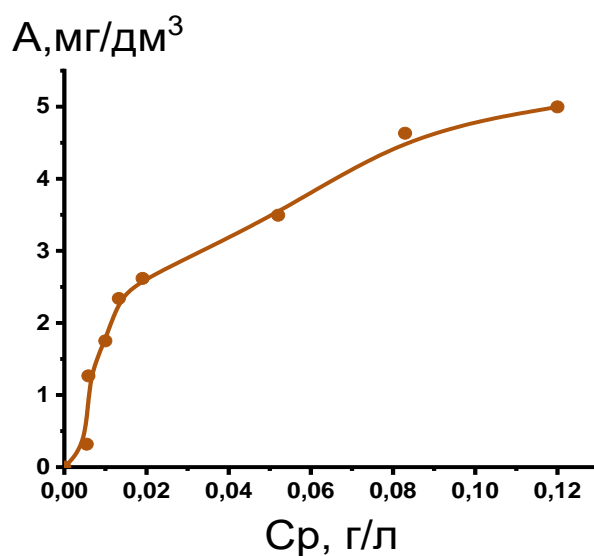


Рис. 3.7. Ізотерма сорбції шоколадного коричневого на СГ-ПГМГХ ($m_c=0,2$ г, $V_{p-ну}=25$ см³, рН=4,5, $\tau=1$ год).

Максимальна сорбційна ємність встановлена за горизонтальних ділянок ізотерм сорбції для ІК та ШК становить – 0,045 та 0,007 ммоль/г, відповідно. Така різниця може бути пов'язана з різницею у розмірі та будові молекул барвників, а також їх орієнтації на поверхні сорбенту.

3.1.4. Десорбція шоколадного коричневого НТ та індигокарміну з поверхні СГ-ПГМГХ

Дослідження десорбції барвників з поверхні СГ-ПГМГ в інтервалі рН від 1 до 10 показали, що ні шоколадний коричневий НТ ні індигокармін не десорбується з поверхні за даних умов. Також було показано, що водний розчин хлориду натрію ($C = 1$ моль/дм³) не десорбує (рис.3.8) шоколадний коричневий, проте індигокармін десорбує на 38 %. З використання етанолу (95 %) також не вдалося елюювати ШК з поверхні сорбенту, а ІК десорбується лише на 9 %. Проте з використанням суміші 1М водного розчину натрій хлориду з етанолом (1:1) вдалося досягнути десорбції ШК на 17 %, а ІК на 47 %.

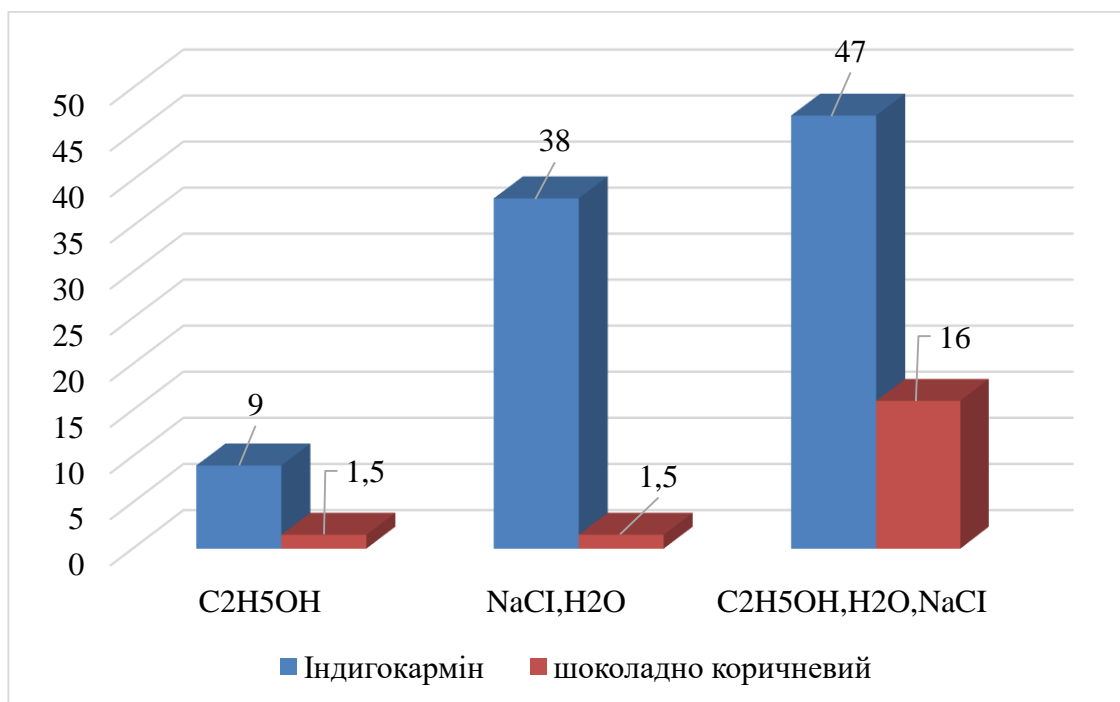


Рис.3.8. Десорбція барвників з поверхні SiO₂-ПГМГХ

Таким чином, силікагель, модифікований ПГМГ, можна використовувати для концентрування харчових барвників, а також їх розділення. Кількісне вилучення барвників дозволяє використати силікагель модифікований ПГМГ для розробки кольорометричних та тест-методик визначення харчових барвників на поверхні СГ-ПГМГХ.

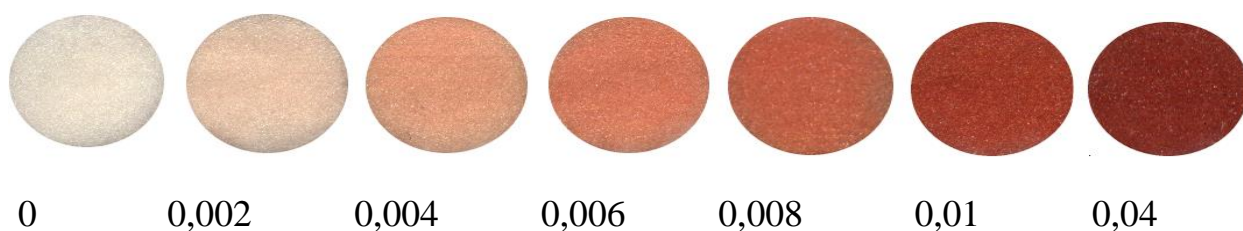
3.1.5. Тест-методики визначення шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ

Інтенсивність забарвлення поверхні СГ-ПГМГХ обробленого розчинами шоколадного коричневого НТ та індигокарміну зростає пропорційно кількості адсорбованих на поверхні барвників, що було покладено в основу тестових та сорбційно-кольорометричних методик визначення.

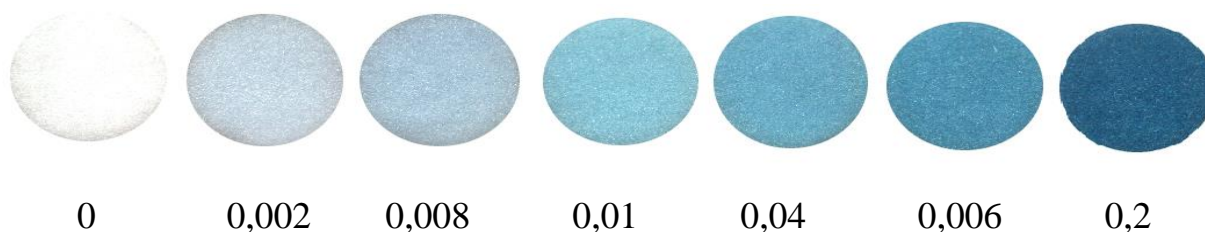
Приготування зразків для побудови градувальних залежностей проводили наступним чином: наважку сорбенту (СГ-ПГМГХ) масою 0,2 г контактували з 25 см³ розчину барвника протягом 1 год. Адсорбати відфільтровували, промивали та висушували при кімнатній температурі.

Оскільки інтенсивність забарвлення поверхні залежить від кількості адсорбованого барвника на поверхні, були створені тест-шкали для їх візуального визначення безпосередньо у фазі сорбенту. Кожен з дослідних зразків порівнювали з контрольними зразками, що містять той же барвник, та визначали найбільш подібний з них за інтенсивністю забарвлення.

Тест-шкала для візуального визначення шоколадного коричневого на СГ-ПГМГХ (г/дм³)



Тест-шкала для візуального визначення індигокарміну на СГ-ПГМГХ (г/дм³)



3.1.6. Кольорометричне визначення шоколадного коричневого НТ та індигокарміну на СГ-ПГМГХ

Утворення забарвлених асоціатів на поверхні дозволяє використати прости та доступний метод кольорометрії з використанням офісного сканера та програм цифрової обробки зображень для розробки методик визначення барвників безпосередньо у фазі сорбенту.

Застосовували метод цифрової кольорометрії, що ґрунтується на фіксації характеристик забарвлення зразка за допомогою цифрової аналітичної системи, яка включає цифровий реєструючий прилад (наприклад, планшетний сканер) та обробку цифрового зображення за допомогою програм обробки зображень. В якості аналітичного сигналу використовують координати кольору зразка в системі кольоровості RGB.

Система RGB – це система, яка використовує комбінацію кольорів червоного, зеленого і синього для формування різноманітних кольорових тонів [42]. Кожен піксель (основна одиниця цифрового зображення) формується комбінацією цих кольорів. Інтенсивність кожного кольору в системі RGB вимірюється в каналах. Канал 0 означає повну відсутність кольору, а канал 255 – максимальну інтенсивність кольору. Комбінація каналів RGB створює різні кольори (2563 можливих комбінацій). Для отримання значень інтенсивності каналів кольоровості виділяли на відсканованому зображенні овальну область, виконували команду «фільтр-розмиття-середній» (для одержання середнього значення яскравості) і зчитували середнє значення яскравості кожного з каналів.

Градувальні залежності будували наступним чином: отримані зразки сканували з роздільною здатністю 300 dpi. Колір зразка усереднювали за допомогою програми Photoshop та визначали інтенсивність RGB-каналів кольору. Отримані залежності яскравості від концентрації барвників у розчині наведені на рисунках 3.9 та 3.10. Для побудови градувальник графіків зазвичай обирають канал кольоровості інтенсивність якого змінюється найбільше. Як видно з рисунків, у випадку індигокарміну найбільше

змінюється червоний (R) канал, а у випадку шоколадного коричневого – синій (B).

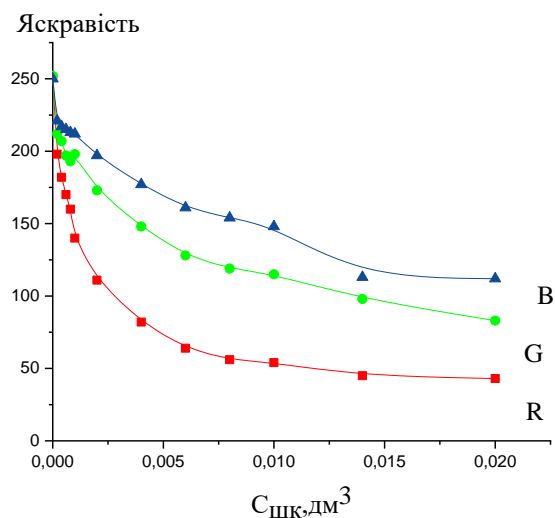


Рис.3.9. Залежність яскравості RGB каналів кольоровості від концентрації індигокарміну у розчині

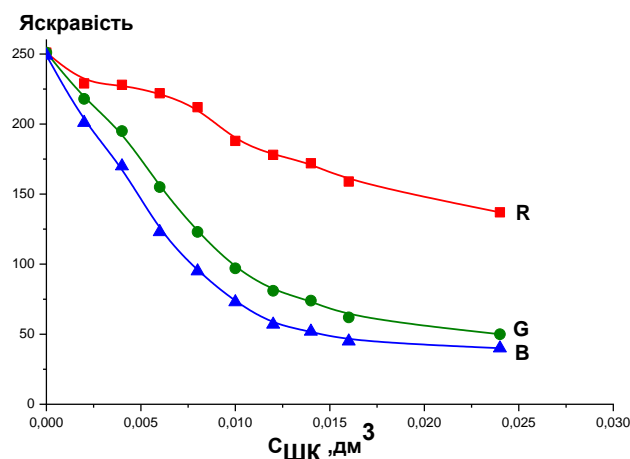


Рис.3.10. Залежність яскравості RGB каналів кольоровості від концентрації шоколадного коричневого у розчині

Усі отримані градувальні залежності описуються спадаючою експонентою першого порядку та побудовані в координатах інтенсивності каналу від концентрація барвника. Вибрані канали кольоровості для барвника, рівняння та коефіцієнти кореляції наведено в таблиці 3.1. Такий метод дозволяє визначати концентрації індигокарміну від 0,2 мг/дм³, а шоколадного коричневого від 2 мг/дм³.

Таблиця 3.1.

Характеристики методик кольорометричного визначення індигокарміну та шоколадного коричневого на СГ-ПГМГХ з використанням планшетного сканера.

Барвник	Канал кольоровості	Параметри рівняння кривої виду $Y = Y_0 + A \cdot \exp(C/t)$			R^2
		Y_0	A	t	
ІК	R	53,72	177,42	0,00155	0,978
ШК	B	22,42	233,36	0,00707	0,989

Таким чином, використання силікагелю модифікованого ПГМГ для концентрування синтетичних харових барвників дозволяє значно спростити процес їх концентрування оскільки не потребує токсичних реагентів та розчинників, а використання планшетного сканера значно спрощує процес реєстрації аналітичного сигналу.

3.2. Синтез гібридних гідрогелів, модифікованих полігексаметиленгуанідином, та дослідження їх сорбційних властивостей відносно азорубіну та індигокарміну

3.2.1. Вплив рН розчину на сорбцію ПГМГ на ПАА та АА-АК

Для вивчення закономірностей сорбції ПГМГ використовували дисперсні полімерні гідрогелі на основі зшитого поліакриламід (ПАА) та співполімеру акриламід з акриловою кислотою (АА-АК). Проведені дослідження сорбції ПГМГ на гідрогелях ПАА та АА-АК в статичних умовах. Як видно з рис. 3.11 та рис. 3.12, максимальна сорбція ПГМГ на обох сорбентах спостерігається при $pH > 4$. При $pH < 4$ карбоксильна група знаходиться переважно в недисоційованій формі, тому сорбція в кислому середовищі проходить гірше. При вищих значеннях рН ПГМГ взаємодіє з

гідрогелем за рахунок міжйонних сил, завдяки протилежним зарядам поверхні та гуанідинових груп.

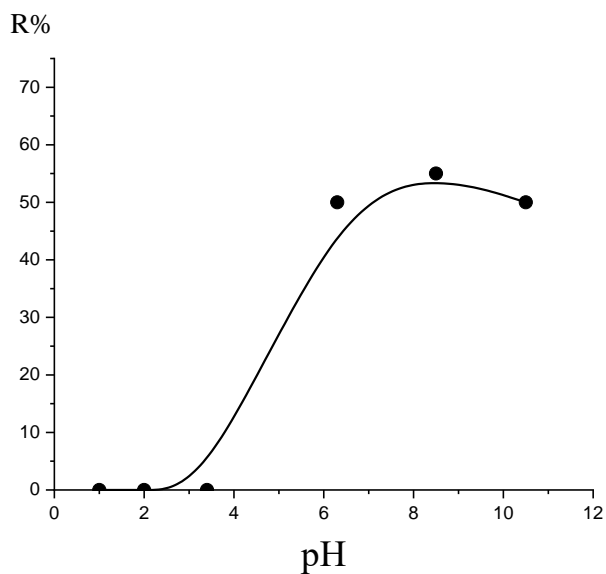


Рис. 3.11. Залежність ступеню вилучення ПГМГ на ПАА від рН ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ мл, $C_0(\text{ПГМГ}) = 0,08$ г/л, $\tau = 24$ год)

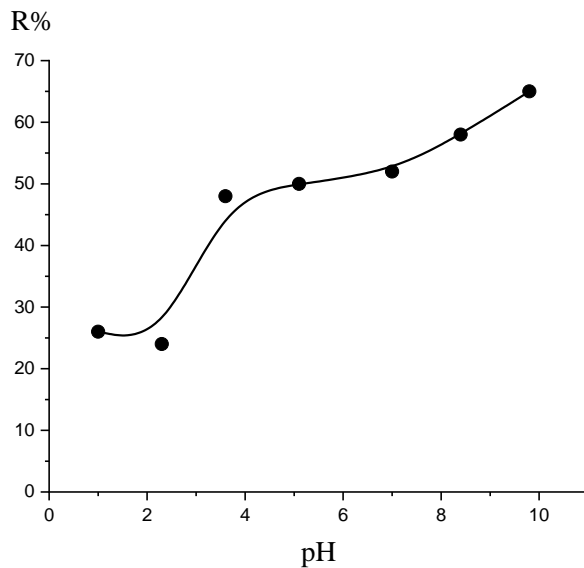


Рис. 3.12. Залежність сорбції ПГМГ на АА-АК від рН розчину ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ мл, $C_0(\text{ПГМГ}) = 0,8$ г/л)

3.2.2. Кінетика сорбції ПГМГ на ПАА та АА-АК

Дослідження кінетики адсорбції ПГМГ на гідрогелях (рис. 3.13 та 3.14) показали, що адсорбційна рівновага встановлюється за 2 години. У випадку силікагелів, стан рівноваги досягається вже за 15 хвилин [21]. Полімерні гідрогелі зазвичай повільніше сорбують речовини, ніж неорганічні оксиди, внаслідок тривалого набухання.

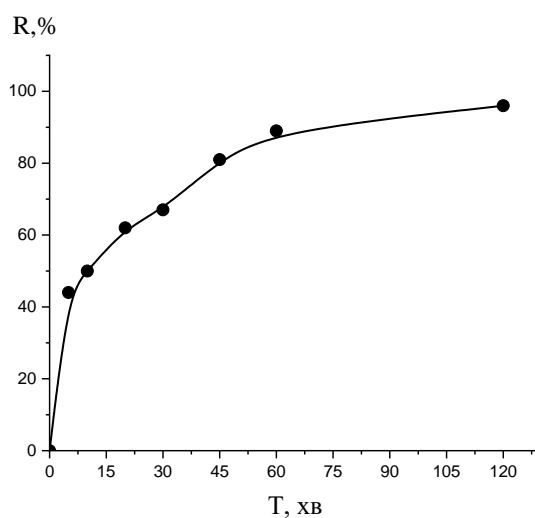


Рис. 3.13. Залежність сорбції ПГМГ на ПАА від часу контакту фаз ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ мл, $C_0(\text{ПГМГ}) = 0,02$ г/л, $\text{pH} = 6,3$)

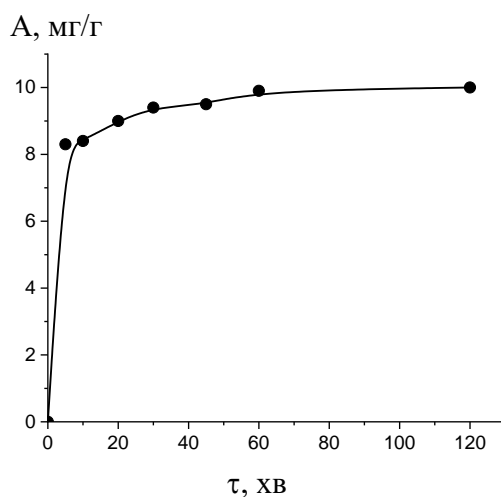


Рис. 3.14. Залежність сорбції ПГМГ на АА-АК від часу контакту фаз ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ мл, $C_0(\text{ПГМГ}) = 0,04$ г/л, $\text{pH} = 6,3$)

3.2.3. Ізотерми сорбції на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГ

Ізотерми сорбції полігексаметиленгуанідину на ПАА та АА-АК наведені на рис. 3.15 та 3.16. Як видно з графіків, дисперсний поліакриламідний гель здатен сорбувати ПГМГ в кількості 11 мг/г, а кополімер акриламід з акриловою кислотою – 96 мг/г (що в 10 разів перевищує ємність силікагелю з питомою поверхнею 270 м²/г). Сорбційна ємність співполімеру акриламід з акриловою кислотою в 10 разів вища ніж у випадку поліакриламід. Таке зростання зумовлене взаємодією позитивно заряджених гуанідинових фрагментів ПГМГ із групами акрилової кислоти. Ізотерми сорбції ПГМГ мають вигляд характерний для поліелектролітів з низькою щільністю заряду та відносяться до L-типу. З графіків видно, що обидва гідрогелі кількісно вилучають ПГМГ на початкових ділянках.

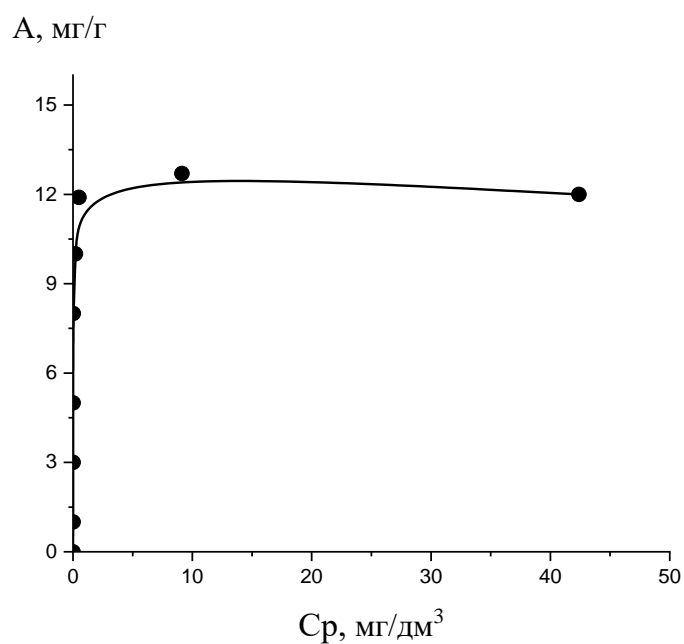


Рис. 3.15. Ізотерма адсорбції ПГМГ на ПАА ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ мл, $pH = 6,3$, $\tau = 24$ год)

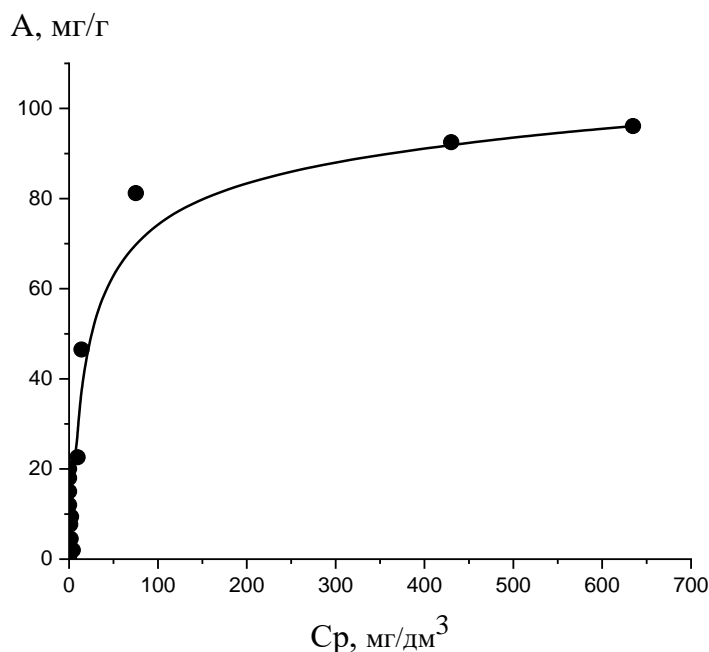


Рис. 3.16. Ізотерми адсорбції ПГМГ на АА-АК ($m_c = 0,1$ г, $V = 25$ мл, рН = 6,3, $\tau = 24$ год)

3.2.4. Вплив рН розчину на сорбцію азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГ і на АА-АК-ПГМГ

На одержаних гібридних гідрогелях, синтезованих шляхом імпрегнування поліакриламідру (ПАА-ПГМГ) та співполімеру акриламідру з акриловою кислотою (АА-АК-ПГМГ) полігексаметиленгуанідинном, в статичних умовах було вивчено сорбцію двох синтетичних харчових барвників: індигокарміну (індигоїдний барвник) та азорубіну (азобарвник).

Сорбцію барвників на ПАА-ПГМГХ вивчали в інтервалі рН від 1 до 10. Отримані залежності ступеню вилучення азорубіну (E122) та індигокарміну від рН розчину наведено на рис. 3.17 та рис. 3.18, відповідно.

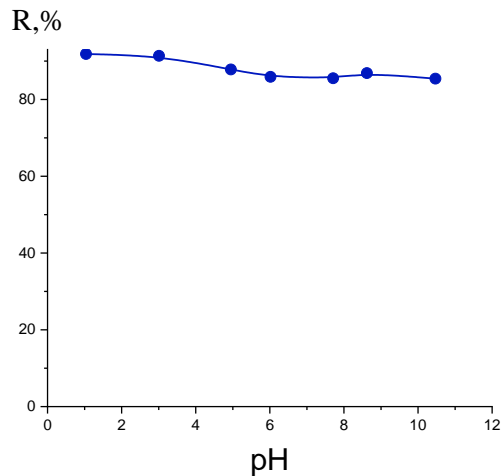


Рис. 3.17. Залежність ступеню вилучення індигокарміну у розчині ПАА-ПГМГХ від рН розчину ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ну}=25$ см³, $C=0,01$ г/дм³, $\tau=2$ год)

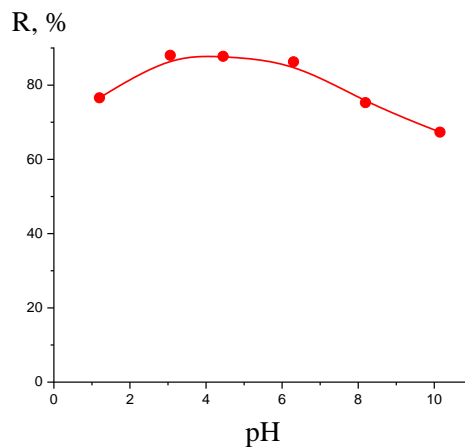


Рис. 3.18. Залежність ступеню вилучення азорубіну на ПАА-ПГМГ від рН розчину ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ну}=25$ см³, $C=0,01$ г/дм³, $\tau=2$ год)

Як видно з рисунка 3.17, максимальний ступінь вилучення індигокарміну сорбентом ПАА-ПГМГ спостерігається в широкому інтервалі рН і досягає 90 %. Тоді як максимальний ступінь вилучення азорубіну спостерігається в інтервалі рН від 4 до 7, та не перевищує 88 %. За цих умов індигокармін знаходиться у вигляді лише двозарядного аніону (рис. 3.3), а азорубін (рис. 3.19) може знаходитися у різних формах. Фіксація відбувається за рахунок міжйонних взаємодій вільних груп ПГМГ з сульфогрупами барвника. Індигокармін, ймовірно, також може утворювати додаткові водневі зв'язки з ПГМГ за рахунок N-H груп барвника.

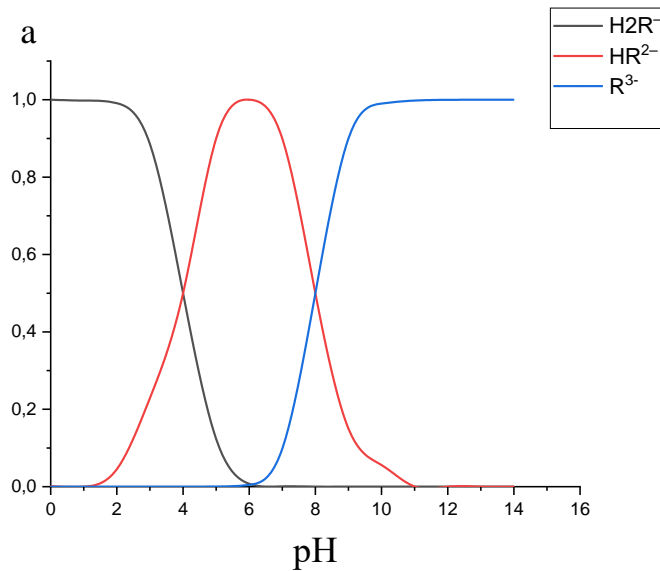


Рис. 3.19. Діаграма розподілу іонних форм азорубіну в розчині

Сорбція барвників азорубіну та індигокарміну на АА-АК-ПГМГ мало змінюється в інтервалі рН 1–10 (рис. 3.20 та 3.21), проте при рН < 4 візуально спостерігається утворення осаду асоціатів ПГМГ з барвниками внаслідок часткової десорбції ПГМГ. Можна зробити припущення, що ПГМГ утримується на АА-АК переважно за рахунок міжйонних взаємодій, оскільки за умов, коли акрилова кислота перебуває у протонованій формі (рН < 4) він починає десорбуватись.

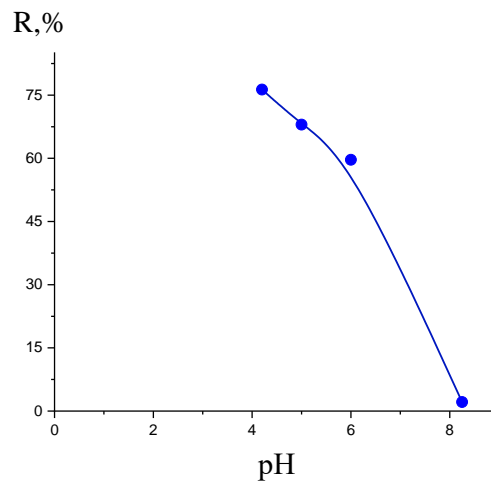


Рис. 3.20. Залежність ступеню вилучення індигокарміну на АА-АК-ПГМГХ від рН розчину ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ну} = 25$ см³, $C=0,01$ г/дм³, $\tau=2$ год)

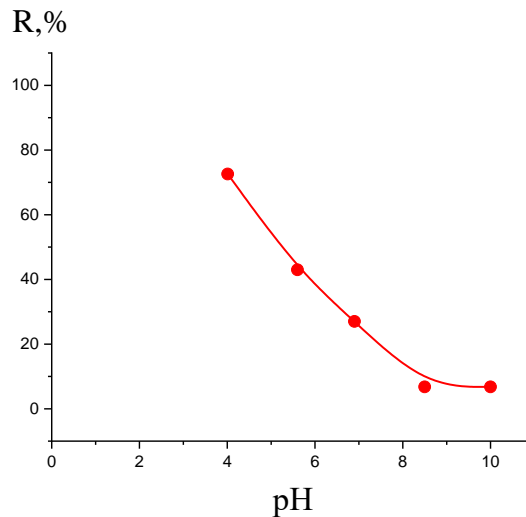


Рис. 3.21. Залежність ступеню вилучення азорубіну на АА-АК-ПГМГХ від рН розчину ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ny}=25$ см³, $C=0,01$ г/дм³, $\tau=2$ год)

3.2.5. Час встановлення сорбційної рівноваги азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГХ

На рис. 3.22. та рис. 3.23. наведено залежності ступеню вилучення від часу сорбції індигокарміну та азорубіну, відповідно. Як видно з графіків, адсорбційна рівновага у випадку індигокарміну встановлюється за 1 годину. У випадку азорубіну для досягнення стану рівноваги необхідно контактувати розчин з сорбентом не менше 2 годин.

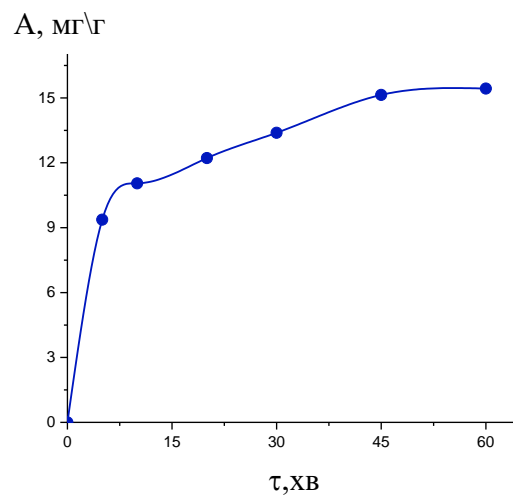


Рис. 3.22. Залежність сорції індигокарміну на ПАА-ПГМГ від часу контакту фаз ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ny}=25$ см³, $C=0,01$ г/дм³, рН=4,3)

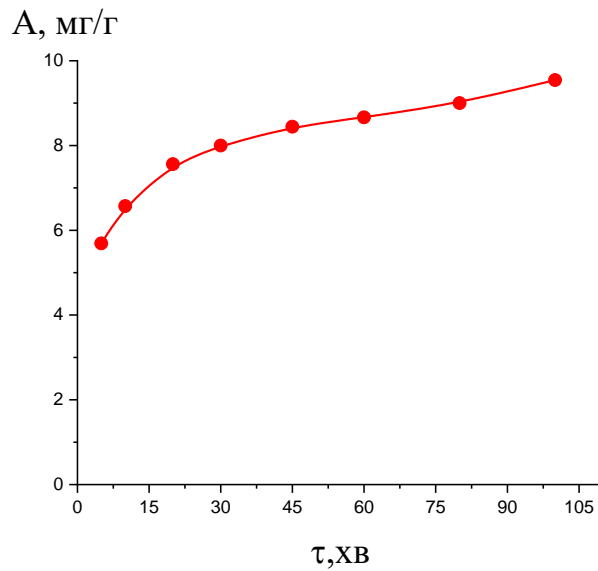


Рис. 3.23. Залежність сорбції азорубіну на ПАА-ПГМГ від часу контакту фаз ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ny}=25$ см³, $C=0,04$ г/дм³, рН=6)

У випадку АА-АК-ПГМГ встановлено, що час сорбційна рівновага досягається для обох барвників приблизно за добу (рис. 3.24).

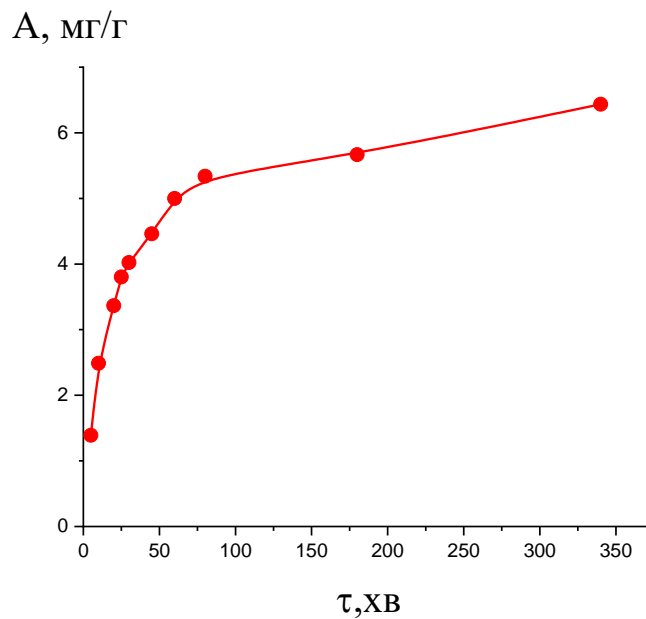


Рис. 3.24. Залежність сорбції азорубіну на АА-АК-ПГМГ від часу контакту фаз ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ny}=25$ см³, $C=0,04$ г/дм³, рН=6)

3.2.6. Ізотерми сорбції азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГ та АА-АК-ПГМГ

Ізотерми сорбції досліджених харчових барвників на ПАА-ПГМГ отримані в оптимальних умовах сорбції наведені на рис. 3.25 та 3.26. На початкових ділянках ізотерм спостерігається кількісне вилучення досліджуваних барвників з розчину.

Сорбційна ємність гомополіакриламідного гідрогелю, модифікованого ПГМГ, встановлена з горизонтальних ділянок ізотерм сорбції, за індигокарміном та азорубіном складає 0,035 та 0,045 ммоль/г, відповідно. Ці значення є дещо нижчими за вміст гуанідинових фрагментів гібридного гідрогелю (0,055 ммоль/г) та близькі за значенням з ємностями СГ-ПГМГХ. Ізотерми можна віднести до L-типу, що вказує на високу спорідненість між адсорбатом та адсорбентом. Враховуючи, що немодифікований ПАА не сорбує барвники, можна стверджувати, що сорбція на ПАА-ПГМГ відбувається за рахунок міжйонної взаємодії сульфогруп барвників та гуанідинових груп ПГМГ. При концентрації нижче 20 мг/дм³ ступінь вилучення індигокарміну 80 %, азорубіну – 95 %.

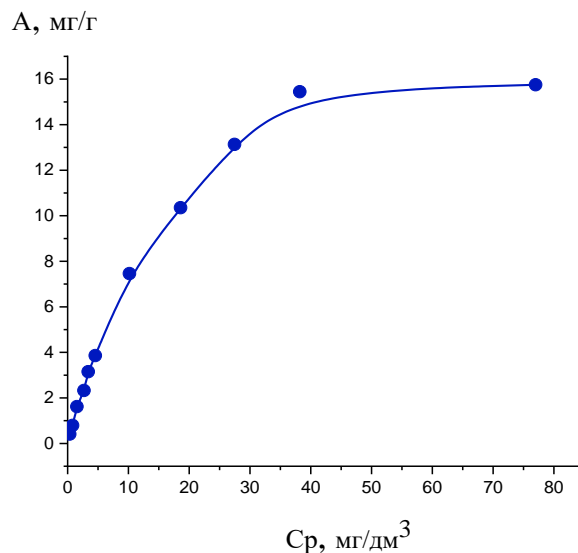


Рис. 3.25. Ізотерма сорбції індигокарміну на ПАА-ПГМГ ($m_c=0,1$ г, $V_{pny}=25$ см³, рН=5, $\tau=24$ год)

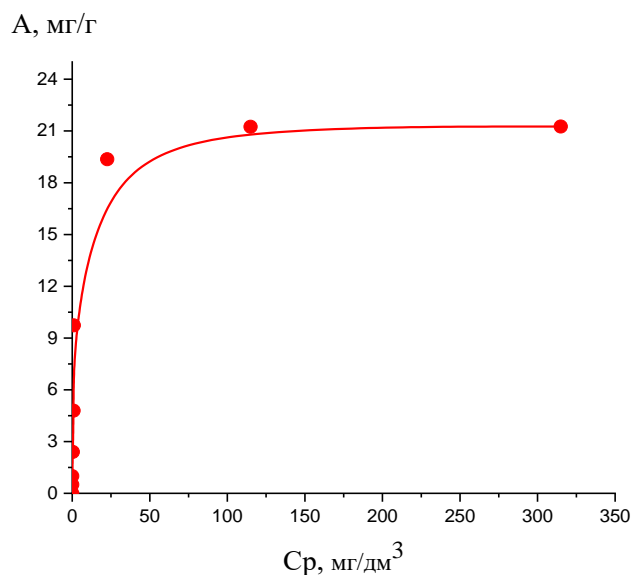


Рис. 3.26. Ізотерма сорбції азорубіну на ПАА-ПГМГ ($m_c=0,1$ г, $V_{pny} = 25$ см³, рН=6, $\tau=24$ год)

Ізотерми сорбції досліджених харчових барвників на АА-АК-ПГМГ отримані в оптимальних умовах сорбції наведені на рис. 3.27 та 3.28. Як видно з графіків, ступінь вилучення барвників майже не змінюється в широкому інтервалі концентрацій.

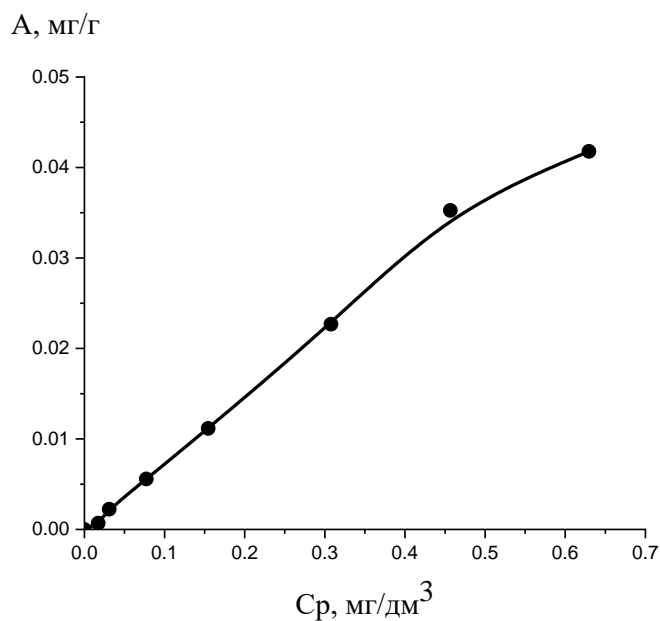


Рис. 3.27. Ізотерма сорбції індигокарміну на АА-АК-ПГМГХ ($m_c=0,1$ г, $V_{pny} = 25$ см³, рН=5, $\tau=24$ год)

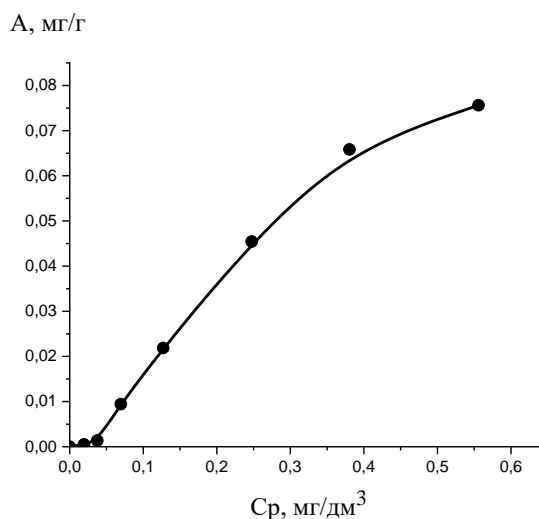


Рис. 3.28. Ізотерма сорбції азорубіну на АА-АК-ПГМГХ ($m_c=0,1$ г, $V_{p-ny} = 25$ см³, рН=6, $\tau=24$ год)

Гідрогель АА-АК-ПГМГ, на відміну від ПАА, не здатен кількісно вилучати досліджені барвники з розчину. Крім того, сорбція проходить у порівняно вузькому інтервалі рН 4 – 6. Судячи з одержаних результатів ймовірно вилучення барвників відбувається переважно за рахунок абсорбції та слабких фізичних взаємодій. Можна припустити, що внаслідок взаємодії кислотних груп АА-АК з ПГМГ більшість потенційних сорбційних центрів (гуанідинових груп) виявляється зв'язаними, що значно знижує сорбційну ємність та ступінь вилучення порівняно з ПАА.

3.2.7. Дослідження десорбції барвників з гібридних гідрогелів

Для проведення десорбції використали 1 М розчин натрій хлориду, 96 % етанол та їх суміш у співвідношенні 1:1. Як видно з діаграми рис. 3.29 натрій хлорид та етанол малоефективні для регенерації гідрогелів: ступінь десорбції не перевищує 30 %. Ефективність десорбції з використанням суміші розчину NaCl з етанолом у випадку ПАА-ПГМГ-ІНД та АА-АК-ПГМГ-АЗР досягає 99 %, а для ПАА-ПГМГ-АЗР – 80 % з використанням однієї порції елюенту. Для системи АА-АК-ПГМГ-ІНД останній елюент також малоефективний, десорбція проходить лише на 30 %.

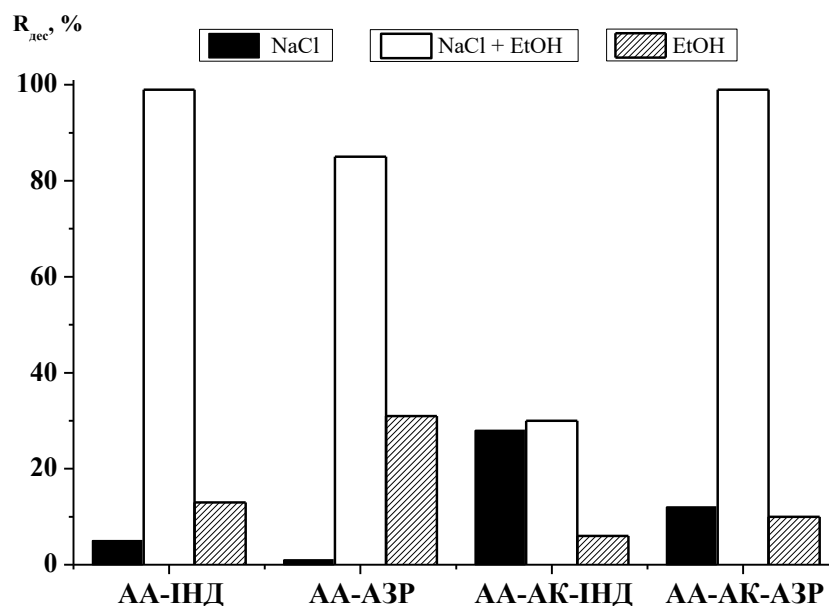


Рис. 3.29 Десорбція барвників з гібридних гідрогелів ПАА-ПГМГ та АА-АК-ПГМГ

3.2.10. Тест-методики визначення азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГХ

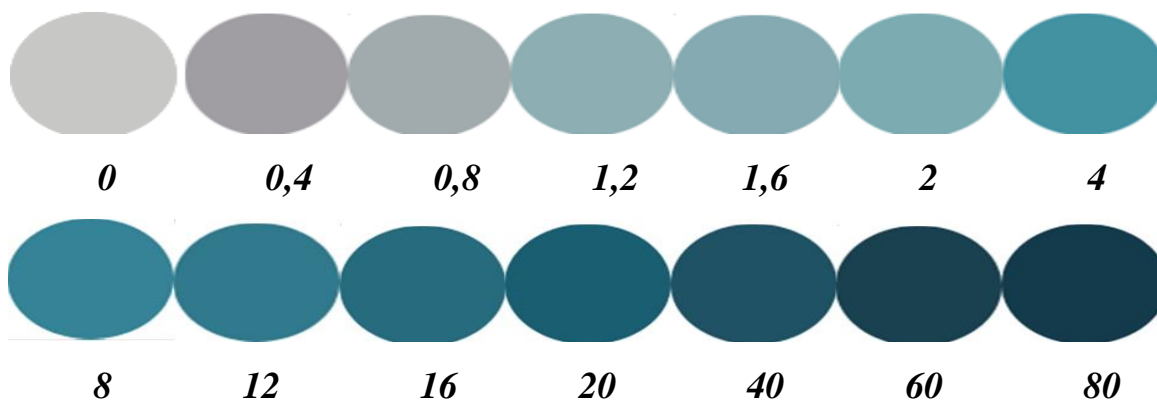
Інтенсивність забарвлення поверхні ПГМГХ обробленого розчинами азорубіну та індигокарміну зростає пропорційно кількості адсорбованих на поверхні барвників, що було покладено в основу тестових та сорбційно-кольориметричних методик визначення барвників.

Приготування зразків для побудови градувальних залежностей проводили наступним чином: наважку сорбенту (ПГМГХ на АА, АА-АК) масою 0,1 г контактували з 25 см³ розчину барвника протягом 24 годин. Адсорбати відфільтровували, промивали та висушували при кімнатній температурі.

Оскільки інтенсивність забарвлення поверхні залежить від кількості адсорбованого барвника на поверхні, були створені тест-шкали для їх візуального визначення безпосередньо у фазі сорбенту. Кожен з дослідних зразків порівнювали з контрольними зразками, що містять той же барвник, та визначали найбільш подібний з них за інтенсивністю забарвлення.

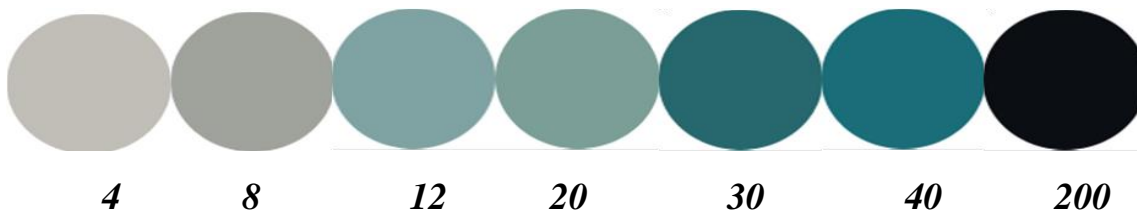
Тест-шкала для візуального визначення індигокарміну на ПАА-ПГМГ

(мг/дм³)



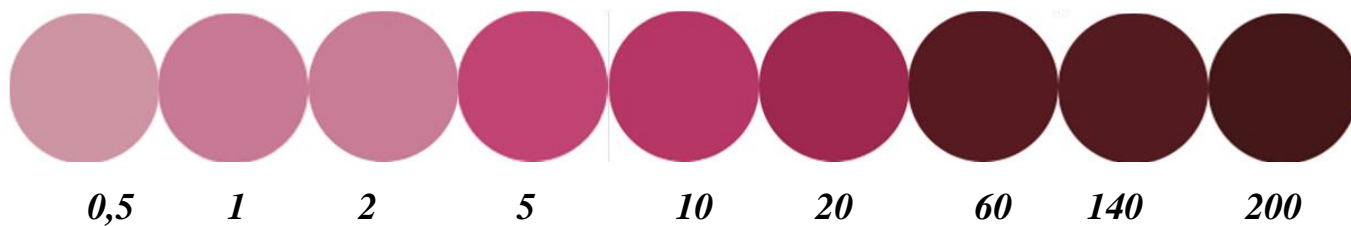
Тест-шкала для візуального визначення індигокарміну на АА-АК- ПГМГ

(мг/дм³)

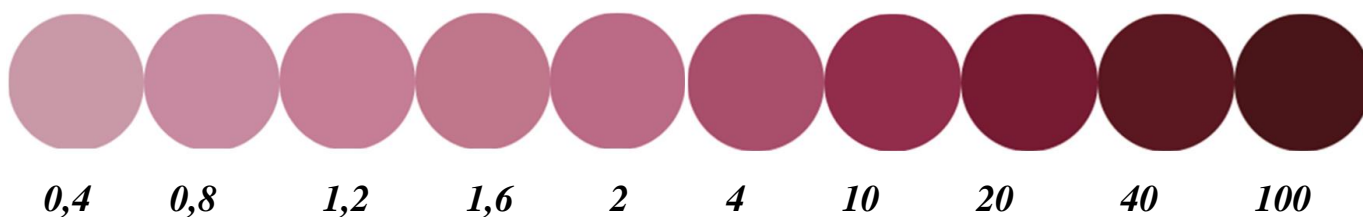


Тест-шкала для візуального визначення азорубіну на АА-АК-ПГМГ

(мг/дм³)



Тест-шкала для візуального визначення азорубіну на ПАА-ПГМГ (мг/дм³)



3.2.11. Кольорометричне визначення азорубіну та індигокарміну на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГХ

Отримані залежності яскравості від концентрації барвників у розчині наведені на рисунках 3.30., 3.31., 3.32. та 3.33. Для побудови градууювальних графіків зазвичай обирали канал кольоровості інтенсивність якого змінюється найбільше. Як видно з рисунків, у випадку індигокарміну найбільше змінюється інтенсивність червоного (R) каналу, а у випадку азорубіну – зеленого (G).

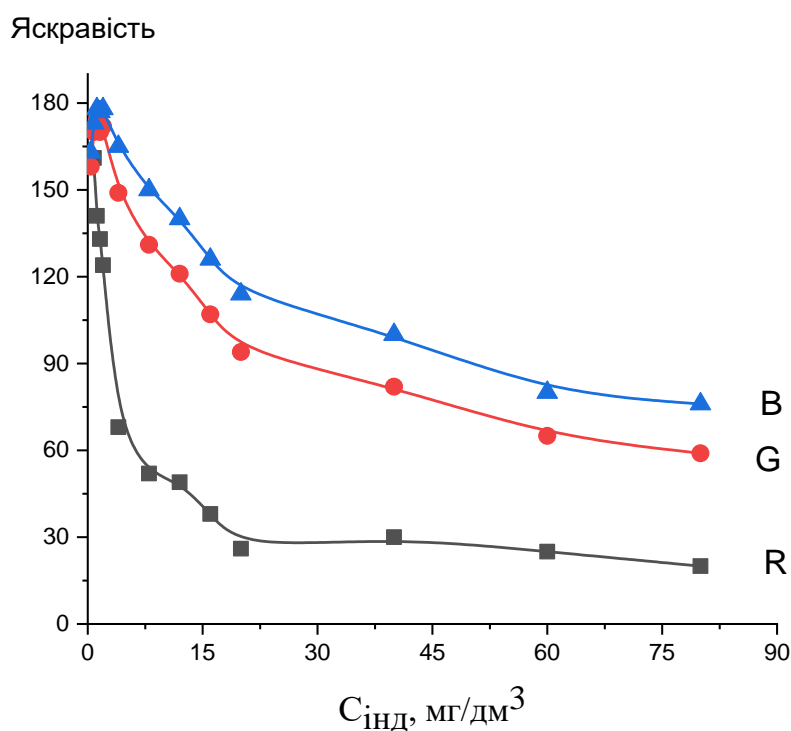


Рис. 3.30. Залежність яскравості RGB каналів кольоровості від концентрації індигокарміну в розчині (з використанням ПАА-ПГМГХ).

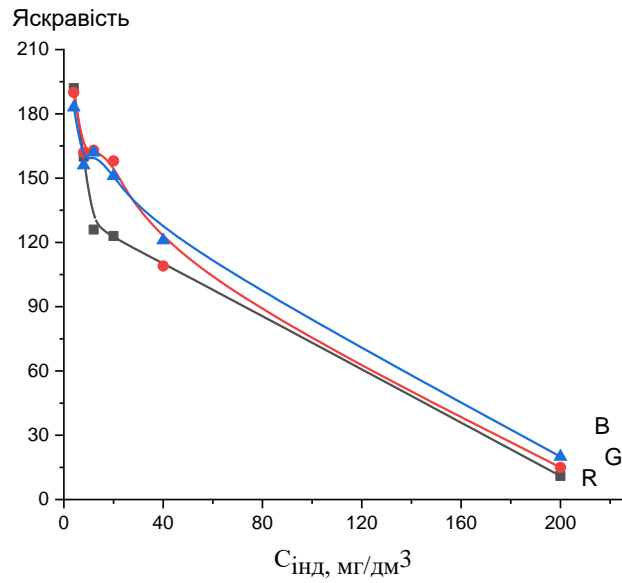


Рис. 3.31. Залежність яскравості RGB каналів кольоровості від концентрації індигокарміну у розчині (з використанням АА-АК-ПГМГХ).

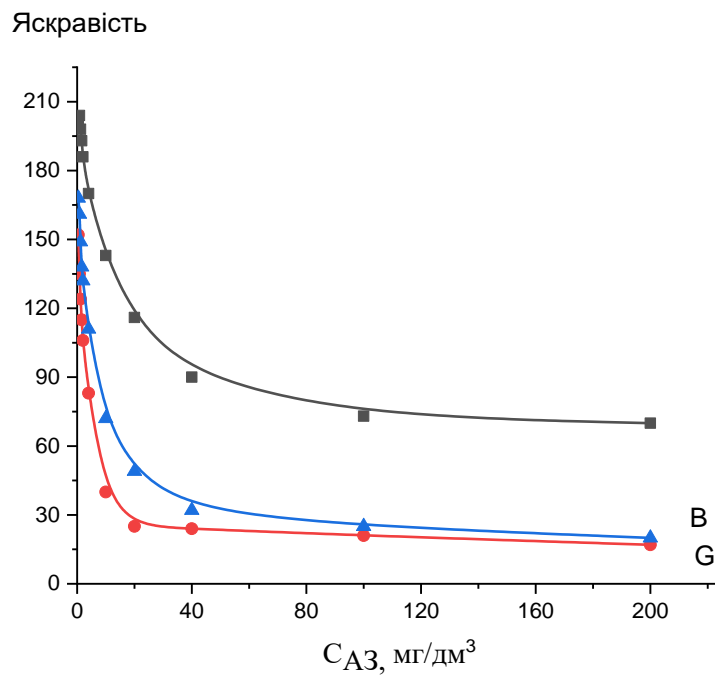


Рис. 3.32. Залежність яскравості RGB каналів кольоровості від концентрації азорубіну у розчині (з використанням ПАА-ПГМГХ).

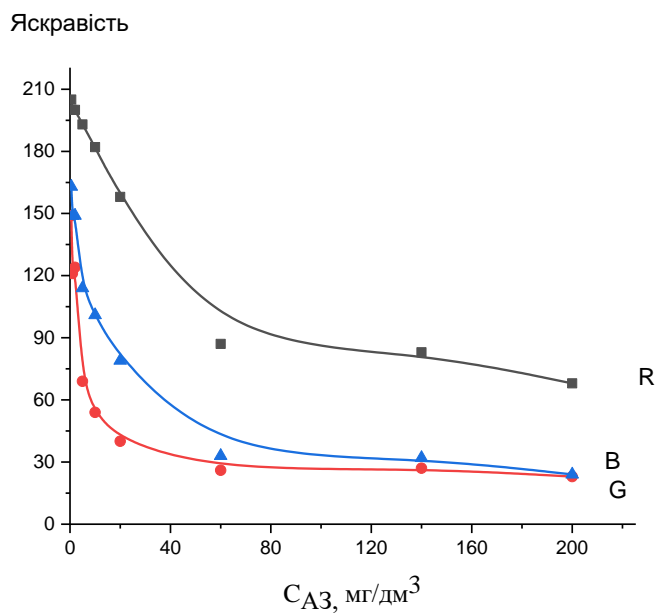


Рис. 3.33. Залежність яскравості RGB каналів кольоровості від концентрації азорубіну у розчині (з використанням АА-АК-ПГМГХ).

Усі отримані градувальні залежності описуються спадаючою експонентою першого порядку та побудовані в координатах інтенсивності каналу від концентрація барвника. Вибрані канали кольоровості для барвника, рівняння та коефіцієнти кореляції наведено в таблиці 3.1. Такий метод дозволяє визначати концентрації індигокарміну та азорубіну від 0,4 мг/дм³.

Таблиця 4.1

Характеристики методик кольориметричного визначення індигокарміну та азорубіну на ПАА-ПГМГХ та АА-АК-ПГМГ з використанням планшетного сканера.

Барвник/сорбент	Канал кольоровості	Параметри рівняння кривої виду $Y = Y_0 + A \cdot \exp(C/t)$			R ²
		Y ₀	A	t	
ІК, ПАА-ПГМГ	R	19,98	147,60	8,75	0,907
АЗ, АА-АК-ПГМГ	G	73,09	131,10	16,92	0,993
ІК, ПАА-ПГМГ	R	11,50	198,26	29,08	0,948
АЗ, АА-АК-ПГМГ	G	28,18	125,59	5,50	0,975

Отже, встановлено, що гомополіакриламідний гідрогель перспективний для створення гібридних матеріалів шляхом імпрегнування ПГМГХ та може бути використаний для сорбції та наступного визначення синтетичних харчових барвників у фазі сорбенту. Співполімер акриlamіду з акриловою кислотою краще використовувати для вилучення або концентрування само ПГМГ, оскільки має вищу ємність щодо поліелектроліту, але проявляє гірші сорбційні характеристики відносно ХБ як гібридний АА-АК-ПГМГ.

ВИСНОВКИ

Досліджено процеси утворення супрамолекулярних структур синтетичних харчових барвників (індигокарміну, азорубіну та шоколадного коричневого) на поверхні силікагелю та полімерних гідрогелів, імпрегнованих полігексаметилегуанідин гідрохлоридом, і на основі проведених досліджень запропоновано методики їх визначення у фазі сорбенту.

1. Встановлено, що:

- сорбційна ємність полімерних гідрогелів на основі поліакриламід та співполімеру акриламід з акриловою кислотою за ПГМГХ становить 11 та 95 мг/г, відповідно.

- кількісне вилучення індигокарміну з водного розчину на поверхні СГ-ПГМГХ спостерігається в інтервалі рН 4-10, час встановлення адсорбційної рівноваги не перевищує 10 хв, а сорбційна ємність становить 0,045 ммоль/г;

- ступінь вилучення шоколадного коричневого на СГ-ПГМГХ становить 75 % в інтервалі рН 4 – 5, сорбційна ємність дорівнює 0,007 ммоль/г.

- сорбційна ємність ПАА-ПГМГ за індигокарміном та азорубіном складає 0,035 та 0,045 ммоль/г, відповідно (ступінь вилучення 80 – 95 %). Максимальний ступінь вилучення барвників на АА-АК-ПГМГ не перевищує 50 %.

2. На основі проведених досліджень створені тест-шкали для візуального визначення барвників у фазі сорбенту та запропоновані кольорометричні методики з використанням планшетного сканера, які дозволяють визначати індигокармін, азорубін та шоколадний коричневий в межах 2 – 200, 0,4 – 100 та 2 – 40 мг/дм³, відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Смирнов Е. В. Пищевые красители: справочник / Е. В. Смирнов. – Санкт-Петербург : Профессия, 2009. – 352 с.
2. Oplatowska-Stachowiak M., Elliott C. T. Food Colours: Existing and Emerging Food Safety Concerns // *Critical reviews in food science and nutrition*. 2015. №. just-accepted. P. 1-93
3. Хальзова С.А. Определение синтетических красителей в жидких средах пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками : дис. канд. хім. наук : аналитическая х / Хальзова С.А.. – Воронеж, 2017. – 157 с
4. Пищевые добавки и контаминанты / Всемирная организация здравоохранения, Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН. – Москва : Весь мир, 2007. – 495 с.
5. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: Энциклопедия. СПб.: ГИОРД, 2004. 808 с.
6. Т. В. Чернышева. Индикаторы / Т. В. Чернышева.. // пер. с англ.. – 1976. – С. 148.
7. 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.
8. Food and Drug Administration (2011b). Background document for the Food Advisory Committee: Certified color additives in food and possible association with attention deficit hyperactivity disorder in children. March 30–31. 2011
9. L.O. Dubenska", A.V. Dmukhailo, S.I. Tvorynska, P.V. Rydchuk, L.V. Dubenska Synthetic Food Dyes Some Aspects of Use and Methods of Determination // *Methods and objects of chemical analysis*, 2020, Vol. 15, No. 1, 5-20
10. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review // *Food chemistry*. – 2016. – V. 192. – P. 813-824.

11. Kaur A. D., Gupta U. The Review on Spectrophotometric Determination of Synthetic Food Dyes and Lakes //Gazi University Journal of Science. – 2012. – V. 25. – №. 3. – P. 579-588.
12. Kucharska M., Grabka J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes //Talanta. – 2010. – V. 80. – №. 3. – P. 10451051.
13. ГОСТ 32073-2013. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. М.: Изд-во стандартов, 2014.
14. Сірик, О.О.; Трохимчук, А.К., Спосіб визначення вмісту харчових барвників у розчинах. Патент на корисну модель. 129668 Україна, № u201804245; заявл. 18.04.2018; опуб. 12.11.2018, Бюл. № 21.
15. Г.Р. Рамазанова, Т.И. Тихомирова, В.В. Апяри. Сорбция пищевого красителя желтый «солнечный закат» FCF из водных растворов и его определение с использованием спектроскопии диффузного отражения. Журнал аналитической химии, 2015, Т. 70, № 6, с. 602–607
16. Botelho B. G. Development and analytical validation of a simple multivariate calibration method using digital scanner images for sunset yellow determination in soft beverages / Bruno G. Botelho, Luciana P. de Assisa, Marcelo M. Senaa. // Food Chemistry. – 2014. – №159. – С. 175–180.
17. Gerasimov A. V. Use of Computer-Assisted Color Treatment of Chromatograms in the TLC Determination of Tartrazine / A. V. Gerasimov. // Journal of Analytical Chemistry. – 2003. – №3. – С. 209–210.
18. Komissarchik S. Test systems and a method for express detection of synthetic food dyes in drinks / S. Komissarchik, G. Nyanikova. // LWT - Food Science and Technology. – 2014. – №2. – С. 315–320.
19. Sorouraddin M. H. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis / Mohammad-HosseinSorouraddin, MasoudSaadati, FaribaMirabi. // Journal of Food and Drug Analysis. – 2015. – №3. – С. 447–452.

20. Bevziuk K. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride / K. Bevziuk, A. Chebotarev, A. Koicheva, D. Snigur // Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly. — 2018. — Vol. 149, No. 12. — P. 2153-2160.
21. Sorouraddin M.; Saadati M.; Mirabi F. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis // Journal of Food and Drug Analysis Volume 23, Issue 3, September 2015, Pages 447-452
22. A.A. Dudkinaa , T.N. Volginaa , N.V. Saranchinaa , N.A. Gavrilenkob , M.A. Gavrilenko Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix // Talanta 202, 2019, Pages 186-189.
23. M. Vidal, R. Garcia-Arrona, A. Bordagaray, M. Ostra Simultaneous determination of color additives tartrazine and allura red in food products by digital image analysis // Talanta 184, 2018, 58-64.
24. Rovina Kobun, S. Siddiquee, S. Shaarani. Rapid Detection of Allura Red (E129) Based on Chitosan/Nanoparticles/MWCNTs Modified Gold Electrode in Food Products. Transactions on Science and Technology 2015. Vol. 2, No 1, pp 56-64.
25. Zhang Y. Multi-wall carbon nanotube film-based electrochemical sensor for rapid detection of Ponceau 4R and Allura Red / Y. Zhang, X. Zhang, X. Lu[et al.] // Food Chemistry. — 2010. — Vol. 122, No. 3. — P. 909–913.
26. Soylak M. Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration. / Soylak M., Emre Unsa Y., Tuzen M. // Food and Chemical Toxicology. – 2011. – №49. – С. 1183–1187.
27. Рамазанова Г.Р. Сорбционное концентрирование синтетических анионных пищевых красителей : дис. канд. хим. наук : спец. аналитическая х ФГУП «Издательство «Наука» / Рамазанова Г.Р. – Воронеж, 2017. – 779-880 с.
28. Иванов А.Е. Модифицирование минеральных носителей олигомерами и полимерами – путь синтеза сорбентов для хроматографии биополимеров / Иванов А.Е., Сабуров В.В., Зубов В.П. // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 368-377.

29. О.О.Сірик. Сорбція та аналіз синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином / О.О.Сірик, А.К.Трохимчук. // УКР. ХІМ. ЖУРН. – 2018. – №11. – С. 21–28.
30. Сірик О. О. Супрамолекулярні сорбенти на основі силікагелю та кристалічної целюлози з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином/ дис. канд. хім. наук : 02.00.11 /; НАН України, Ін-т біоколоїд. хімії ім. Ф. Д. Овчаренка. - Київ, 2019.
31. Сырык, Е.А.; Лосев, В.И.; Дидух, С.Л.; Елсуфьев, Е.В.; Трофимчук, А.К., Закономерности модифицирования поверхности кремнеземов и целлюлозы полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом и его определение. Методы и объекты химического анализа 2018, 13 (2), 71-78.
32. Дидух С.Л., Мухина А.Н., Лосев В.Н. Сорбционно- фотометрическое и тест- определение общий содержания железа в природных водах с использованием сорбентов на основе оксида циркония, модифицированного полигексаметиленгуанидином, феррозином и ференомС. Ана -литика и контроль 2 014. Т. 18 (4), С. 430-437
33. Didukh-Shadrina S.L., Buyko O.V., Losev V.N. Adsorption-photometric and test-determination of Fe(III) in natural water using silica lyer-by-lyer modified with polyhexamethylene guanidine and ferron, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 349-362.
34. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Zaporozhets O.A. Sorption-photometric and test determination of copper using silica gel sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and bathocuproinedisulfonic acid //Adsorption Science and Technology. 2014. V. 32. № 6. P. 443-452.
35. Losev, V. N.; Didukh, S. L.; Trofimchuk, A. K.; et al. Palladium (II) and Cobalt(II) Sorption by Silica Gel Sequentially Modified by Polyhexamethylene Guanidineand a Nitroso-R Salt. Mendeleev Commun. 2009, 3 (19), 167–169.
36. Losev, V. N.; Didukh, S. L.; Mukhina, A. N.; et al. Using Silica Modified by Poly (Hexamethylene Guanidine) and Nitroso-R-Salt for the Preconcentration and Determination of Cobalt. J. Anal. Chem. 2015, 70 (6), 677–684

37. Лосев В. Н., Метелица С. И., Трофимчук А. К., Сирьк, Е. А. Люминесцентное определение меди, серебра и золота с использованием унитиола, в том числе иммобилизованного на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином. Методы и объекты химического анализа 2017, 12 (1), 5–11.
38. Лосев, В. Н.; Дидух, С. Л.; Буйко, Е. В.; и др. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах. Аналитика и контроль. 2009. № 1 2009, 33–39
39. D.S. Platonova and L.N. Adeeva. Use of Humic Sorbent from Sapropel for Extraction of Palladium Ions from Chloride Solutions. Open Engineering 8(1):176-181
40. Vetrova, O. V; Konovalov, K. B.; Gavrilenko, M. A. Application of Humic Sorbents for Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ Ions Preconcentration from Aqueous Solutions. Procedia Chem. 2014, 10, 120–126.
41. Крейнгольд, С. У.; Шестаков, К. А. Определение N, N-бис (3-аминопропил) додециламина, катионных ПАВ и полигексаметиленгуанидина в дезинфицирующих средствах. Дезинфекционное дело 2004, №. 1, 31–33.
42. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе Lambert Academic Publishing, 2014. — 220 с.