



УДК 543.422.3

Определение синтетических пищевых красителей E110 и E124 при совместном присутствии методами Фирордта и производной спектрофотометрии



Д. В. Силаев, Н. Б. Шестопалова, Ю. А. Фомина, Т. Ю. Русанова

Силаев Дмитрий Владимирович, химик-эксперт лаборатории по исследованию и контролю качества лекарственных средств, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского Минздрава России; аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, sil_diman@mail.ru

Шестопалова Наталия Борисовна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей, биоорганической и фармацевтической химии, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского Минздрава России, shestopalovanb@yandex.ru

Фомина Юлия Андреевна, кандидат химических наук, начальник лаборатории по исследованию и контролю качества лекарственных средств, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского Минздрава России, fominaya@mail.ru.

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, tatyana.rys@yandex.ru

Оценены возможности методов Фирордта и первой производной при «нулевом пересечении» для определения содержания синтетических пищевых красителей Желтый «солнечный закат» (E110) и Понсо 4R (E124) при совместном присутствии в модельных растворах. Установлен диапазон концентраций компонентов, при котором соблюдается принцип аддитивности оптических плотностей. Для реализации метода Фирордта подобраны длины волн с максимальным различием коэффициентов поглощения отдельных компонентов (470.2 и 536.7 нм). Изучено влияние шага дифференцирования при разной концентрации красителей на величину первой производной, соответствующей максимуму поглощения в спектре нулевого порядка. Определе-

ны значения «нулевых пересечений» первых производных спектров поглощения индивидуальных соединений при оптимальном шаге дифференцирования $\Delta\lambda = 2$ нм, которые составили для E110 и E124 482.5 нм и 507 нм соответственно. Установлено, что погрешность определения индивидуальных красителей методом производной спектрофотометрии ниже, чем методом Фирордта. Правильность определения красителей методом Фирордта варьировала для E110 от 102 до 105%, для E124 – от 93 до 107%. Правильность определения с помощью метода первой производной при «нулевом пересечении» для E110 от 98 до 101%, E124 – от 96 до 103%.

Ключевые слова: синтетические пищевые красители, Желтый «солнечный закат», Понсо 4R, метод Фирордта, производная спектрофотометрия.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-257-267>

Синтетические красители (СК) широко применяются как в пищевой, так и в фармацевтической отрасли. Их содержание в производимой продукции не должно превышать установленных норм [1], поскольку «доза» и способ употребления играют роль в проявлении различных аллергических реакций, гиперактивности и снижении внимания у детей. Постоянно проводимые токсико-гигиенические исследования красителей позволяют расширить информацию о рисках применения этих соединений в продуктах питания и фармацевтических препаратах [2]. В составе продукции СК могут использоваться как индивидуально, так и в виде смесей, позволяя получать цвета и оттенки, невозможные при применении натуральных красителей. Чаще всего используются двухкомпонентные смеси (рис. 1).

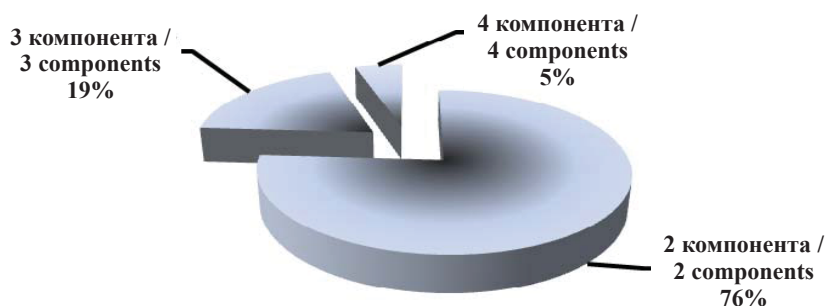


Рис. 1. Распределение смесевых композиций красителей по числу компонентов в их составе (по Е. В. Смирнову [3])

Fig. 1. Distribution of mixed dyes compositions by the number of components (according to E. V. Smirnov [3])



Следует отметить, что в состав смесевых красителей входят соединения не только различных химических классов, но и отличающиеся санитарно-гигиеническими показателями, т. е. имеющие разную степень воздействия на организм. Другой отличительной особенностью смесевых красителей является большой диапазон соотношения индивидуальных компонентов.

Для контроля содержания СК применяются различные методы анализа, среди которых спектрофотометрия занимает одно из ведущих мест [4]. Это простой, аппаратно оснащенный и экономически доступный метод для определения как индивидуальных соединений, так и многокомпонентных смесей с применением разных подходов (производная спектрофотометрия, хемометрические алгоритмы) (рис. 2).

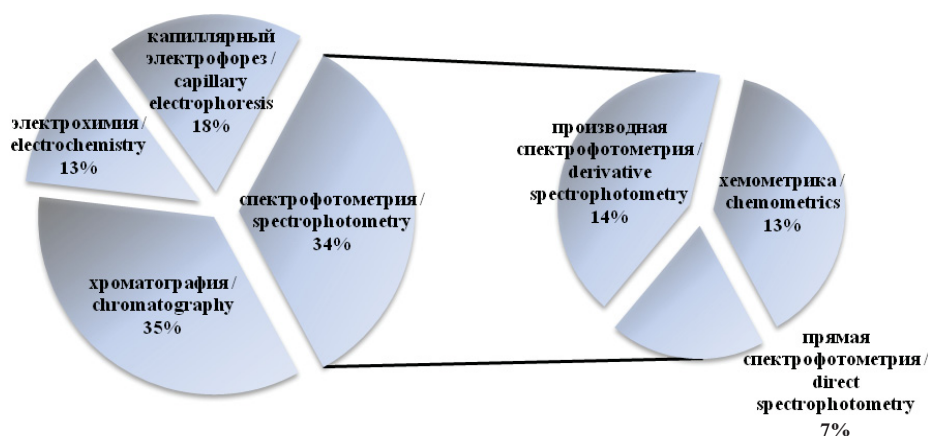


Рис. 2. Распределение работ по методам определения синтетических пищевых красителей (по данным Н. Б. Шестопаловой [4])

Fig. 2. The distribution of works by the methods of the synthetic food dyes determination (according to N. B. Shestopalova [4])

Одним из классических подходов количественного спектрофотометрического анализа двухкомпонентных смесей является метод Фирордта, основанный на решении системы уравнений [5]. Широкое практическое применение его ограничивается сложностью выбора аналитических длин волн при обязательном выполнении закона Бугера – Ламберта – Бера и соблюдении принципа аддитивности оптических плотностей компонентов в смеси. Погрешность определения индивидуальных компонентов также зависит и от их соотношения [6]. Анализ работ по определению СК показал, что метод Фирордта применяли для ограниченного числа бинарных смесей E102 и E124 [7], E132 и E124 [8], различающихся положением максимума поглощения на 81 и 103 нм соответственно.

Современными методами математической обработки спектров поглощения являются различные хемометрические алгоритмы (метод проекции на латентные структуры, метод множественной линейной регрессии), которые требуют навыков обработки экспериментальных данных в специальных программах [6, 9–11].

В случае сильно перекрывающихся спектральных полос применяются производные от

спектров поглощения по длине волны. При выполнении основного закона светопоглощения и условия аддитивности n -производная оптической плотности прямо пропорциональна концентрации компонента. На практике чаще используют производные первого и второго порядка [12], графические преобразования спектров поглощения проводят с помощью как определенных алгоритмов [13], так и программного обеспечения спектрофотометра [14].

Для анализа двухкомпонентных смесей СК, спектры поглощения которых значительно перекрываются, предложен один из вариантов производной спектрофотометрии, в котором аналитическими длинами волн являются значения «нулевого пересечения» с осью абсцисс первых производных спектров поглощения компонентов (табл. 1). При однократном дифференцировании такое «нулевое пересечение» соответствует максимуму поглощения компонента в исходном спектре нулевого порядка. При этом значение производной оптической плотности пропорционально концентрации другого компонента, у которого это значение отлично от нуля.



Таблица 1 / Table 1

Литературные данные о применении производной спектрофотометрии при «нулевом пересечении» для определения СК в бинарных смесях

Literary Data on the Application of Derivative Spectrophotometry with “Zero Crossing” to Determine the Synthetic Dyes in Binary Mixtures

СК / SD	λ_{\max} , нм / λ_{\max} , nm	Длина волны «нулевого пересечения», нм / The wavelength of «zero crossing», nm	Шаг дифференцирования, $\Delta\lambda$ / Step of differentiation, $\Delta\lambda$	Правильность, % (S_r , %) / Correctness, % (S_r , %)	Литература / Literature
E110 E124	486 507	480.3 510.7	2	(5) (5)	[10]
E110 E124	486 507	486 507	20	99.7–102.2 92.0–103.0	[15]
E110 E102	486 527	486 539.5	20	99.7–102.2 93.9–103.3	[15]
E110 E127	486 526	482.7 526.3	2	105.8 102.8	[16]
E110 E102	486 427	482.7 526.3; 538	8	96–105; 96–101; 99–124	[17]
E110 E101	482 445	481.7 448.5	2	102 101	[18]
E110 E102	486 427	484.5 427	4	(0.9) (1)	[19]
E110 E127	486 526	480.9 525.4	–	94.8–102.8 99.2–100.6	[20]
E132 E124	610 507	507 610	10	94–104 90–97	[21]
E131 E122	640 515	640 515	20	95.2–124 103.8–117.6	[22]

Как видно из приведенных данных, длина волны «нулевого пересечения» не всегда совпадает со значением максимума поглощения определяемого компонента. Так, например, для красителя E110 значение «нулевого пересечения» варьирует от 480.3 до 486 нм, а для E124 – от 507 до 510.7 нм. Другой параметр получения производной спектра – шаг дифференцирования ($\Delta\lambda$) – также варьируется в достаточно широких пределах от 2 до 20 нм. Недостаточно ясно, как эти параметры отражаются на погрешности определения.

В связи с этим целью работы явилась оценка возможностей применения методов Фирордта и производной спектрофотометрии при «нулевом пересечении» для определения синтетических пищевых красителей Желтый «солнечный закат» (E110) и Понсо 4R (E124) при совместном присутствии в модельных водных растворах.

Материалы и методы

В работе использовали синтетические пищевые красители Желтый «солнечный закат» (E110) и Понсо 4R (E124) фирмы «Sigma-Aldrich». Исходные водные растворы красителей с концентрацией 100 мг/л готовили растворением точной навески в дистиллированной воде с учетом массовой доли

основного вещества. Рабочие растворы с концентрацией 2.0–20.0 мг/л, полученные разбавлением исходных тем же растворителем, использовали для построения градуировочных зависимостей и приготовления модельных смесей. Концентрации индивидуальных красителей в модельных смесях составляли 2.0; 8.0; 14.0; 20.0 мг/л. Состав смесей подбирали с учетом значения оптических плотностей полученных растворов в диапазоне 0.2–1.4.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 (Япония) в кварцевых кюветках ($l = 10$ мм) в интервале длин волн 350–750 нм. Пределы допустимых значений абсолютной погрешности по шкале $\lambda \pm 0.3$ нм. Производные электронных спектров поглощения первого порядка получали с помощью программного обеспечения спектрофотометра UV-Probe 2.31; шаг дифференцирования ($\Delta\lambda$) варьировали от 1 до 80 нм; масштабирующий фактор – 100.

Выбор аналитических длин волн для анализа модельных смесей методом Фирордта проводили согласно [23], значения составили 470.2 и 536.7 нм.

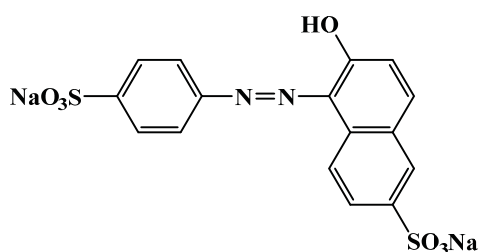
Значения «нулевых пересечений» спектров поглощения: для E110 – 482.5 нм, E124 – 507 нм ($\Delta\lambda = 2$ нм).



Статистическую обработку результатов параллельных определений ($n = 3$) проводили по общепринятым формулам с помощью программы MSExcel при уровне доверительной вероятности $P = 0.95$.

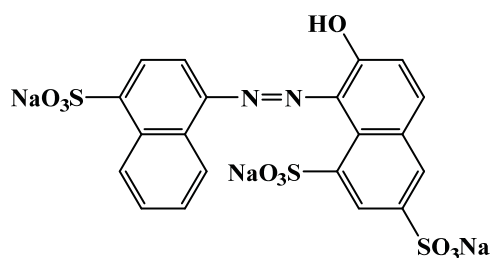
Результаты и их обсуждение

Исследуемые синтетические пищевые красители относятся к сульфопроизводным моноазосоединений, хорошо растворимы в воде и устойчивы в широком диапазоне pH [3]:



Желтый «солнечный закат» (E 110)

Yellow “sunset” (E110)



Понсо 4R (E124)

Ponso 4R (E124)

Электронные спектры поглощения водных растворов красителей имеют широкие полосы поглощения с характеристическими максимумами при 482.5 и 507 нм для E110 и E124 соответственно, в модельных смесях наблюдается сильное перекрытие полос поглощения в диапазоне 350–750 нм (рис. 3).

Поскольку и метод Фирордта, и производная спектрофотометрия могут быть использованы только при соблюдении основного закона светопоглощения для обоих компонентов и условия аддитивности для их смеси, предварительно была установлена линейная зависимость оптической плотности растворов от концентрации индивидуальных красителей в диапазоне 2–20 мг/л.

Метод Фирордта. Определение аналитических длин волн по методу Фирордта проводили по спектрам поглощения индивидуальных красителей с концентрацией 8 мг/л. Рассчитывали

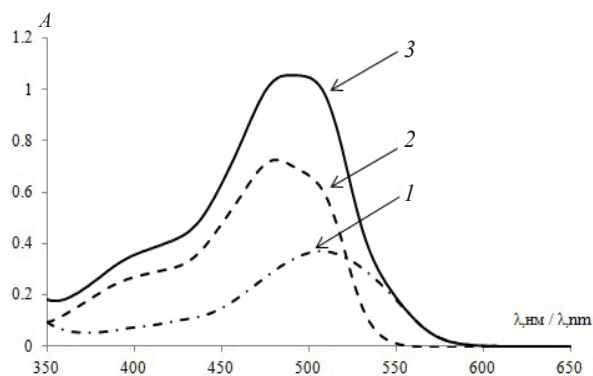


Рис. 3. Электронные спектры поглощения индивидуальных красителей: 1 – E110, 2 – E124, 3 – их смеси ($C_{110} = 14$ мг/л, $C_{124} = 8$ мг/л)

Fig. 3. Electronic absorption spectra of individual dyes E110 (1), E124 (2) and their mixtures (3) ($C_{110} = 14$ mg/l, $C_{124} = 8$ mg/l)

разности $A(E110) - A(E124)$ при каждой длине волны, строили график зависимости $\Delta A = f(\lambda)$, и максимальное и минимальное значение на полученной кривой были выбраны в качестве аналитических длин волн, которые составили 470.2 и 536.7 нм. Найденные таким способом λ_1 и λ_2 не совпадают с максимумами поглощения индивидуальных соединений.

Для каждой концентрации красителя (2.0; 8.0; 14.0; 20.0 мг/л) при выбранных длинах волн рассчитывали коэффициент поглощения по формуле

$$k = \frac{A}{lc}$$

Полученные значения коэффициентов поглощения ($л \cdot мг^{-1} \cdot см^{-1}$) составили для E110 $k_1^{470,2} = 0.049 \pm 0.001$; $k_2^{536,7} = 0.005 \pm 0.001$; для E124 $k_1^{470,2} = 0.030 \pm 0.001$; $k_2^{536,7} = 0.034 \pm 0.001$.

Проверку закона аддитивности проводили для приготовленных 16 модельных смесей с разным соотношением концентраций индивидуальных компонентов (2.0; 8.0; 14.0; 20.0 мг/л) по методике [23]. Результаты измеренных значений оптических плотностей отличались от рассчитанных по формуле

$$A_{расч}^{\lambda} = k_1^{\lambda} C_1 l + k_2^{\lambda} C_2 l$$

не более чем на 5% для смесей, в которых общее содержание красителей не превышало 28 мг/л. Для дальнейших расчетов смеси, отличающиеся оптической плотностью более 5%, не принимали во внимание.

Концентрацию каждого красителя в 12 модельных смесях определяли при выбранных длинах волн по формулам



$$C_{E110} = \frac{A^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - A^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1})l}$$

$$C_{E124} = \frac{A^{\lambda_2} k_1^{\lambda_1} - A^{\lambda_1} k_1^{\lambda_2}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1})l}$$

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, во всех модельных растворах наблюдали несколько завышенные значения содержания E110, правильность определения варьировала от 102 до 105%. Содержание красителя E124, наоборот, в большинстве случаев заниженное, и правильность определения варьировала от 93 до 107%.

Таблица 2 / Table 2

Результаты определения содержания красителей E110 и E124 при совместном присутствии в модельных водных растворах по методу Фирордта (n = 3; P = 0.95)
The Results of the Simultaneous Determination of the Dyes E110 and E124 in Model Aqueous Solutions According to Vierordt's Method (n = 3; P = 0.95)

Введено, мг/л / Added, mg/l		Найдено, мг/л / Found, mg/l		Правильность, % / Correctness, %	
C _{E110}	C _{E124}	C _{E110}	C _{E124}	C _{E110}	C _{E124}
2.0	2.0	2.04±0.04	2.05±0.04	102±2	102±2
2.0	8.0	2.10±0.06	7.8±0.2	105±3	95.3±0.8
2.0	14.0	2.05±0.07	14.1±0.3	103±4	97±1
2.0	20.0	2.10±0.05	19.5±1.2	102±5	96±1
8.0	2.0	8.3±0.4	2.10±0.05	103±5	105±2
8.0	8.0	8.2±0.3	7.76±0.02	103±3	97.0±0.3
8.0	14.0	8.2±0.2	13.6±0.2	102±3	97.1±1.6
8.0	20.0	8.2±0.2	19.22±0.13	102±3	96.1±0.7
14.0	2.0	14.4±0.5	2.1±0.2	103±4	104±6
14.0	8.0	14.3±0.5	7.69±0.07	102±4	96±1
20.0	2.0	20.4±1.1	2.05±0.01	102±6	107±6
20.0	8.0	20.5±0.9	7.47±0.12	103±5	93±1

Производная спектрофотометрия первого порядка с аналитическими длинами волн при «нулевом пересечении». Для определения содержания индивидуальных компонентов с помощью рассматриваемого подхода необходимо в первую очередь установить значения длин

волн «нулевого пересечения» производных спектров поглощения первого порядка каждого соединения. Как видно из рис. 4, первые производные спектров поглощения E110 и E124 имеют единственную точку пересечения с осью абсцисс.

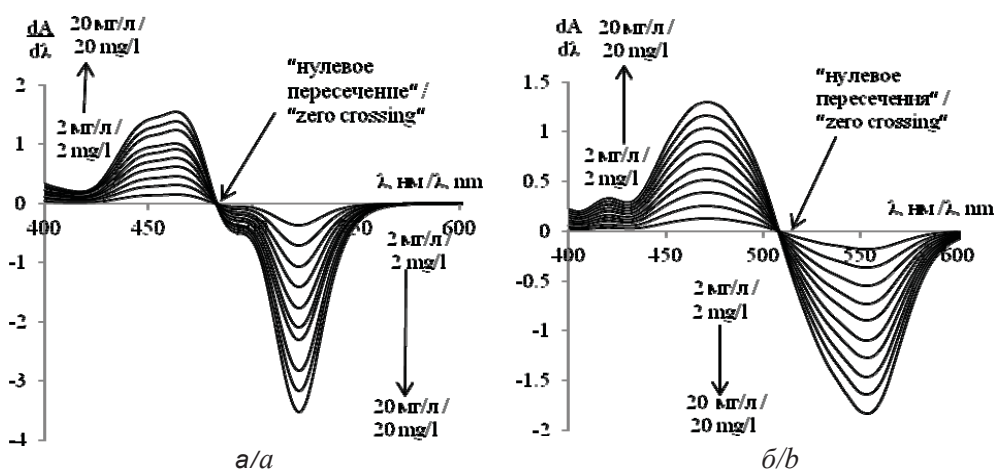


Рис. 4. Производные первого порядка электронных спектров поглощения красителей при различной концентрации: а – E110; б – E124

Fig. 4. First-order derivatives of electronic absorption spectra of dyes at various concentrations: а – E110; б – E124



Первые производные спектров поглощения индивидуальных красителей и их смеси, представленные на рис. 5, показывают, что при значении «нулевого пересечения» E110 его вклад в

первую производную спектра поглощения смеси будет практически равен нулю. Следовательно, при этой длине волны значение $dA/d\lambda$ будет зависеть только от концентрации E124.

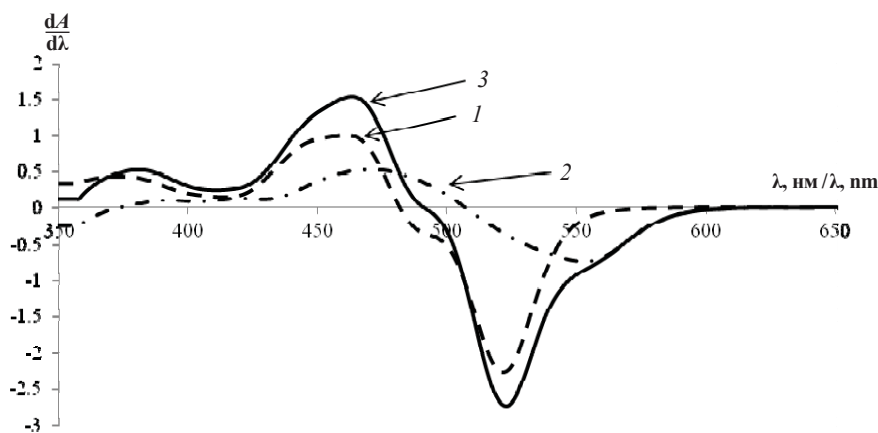


Рис. 5. Первые производные спектров поглощения: 1 – E110 (C = 14 мг/л), 2 – E124 (C = 8 мг/л), 3 – их смеси
Fig.5 First-order derivatives of the absorption spectra: 1 – E110 (C = 14 mg/l), 2 – E124 (C = 8 mg/l), 3 – their mixtures

Для каждого красителя получены первые производные спектров поглощения для всех исследуемых концентраций с различным шагом дифференцирования $\Delta\lambda$ (от 1 до 80 нм) с использованием программного обеспечения спектрофотометра UV-Probe 2.31. Установлено, что

значение первой производной при длине волны максимума поглощения производной нулевого порядка отлично от математического нуля и зависит от шага дифференцирования $\Delta\lambda$ (рис. 6, а, б). Величина этого отклонения может влиять на погрешность определения.

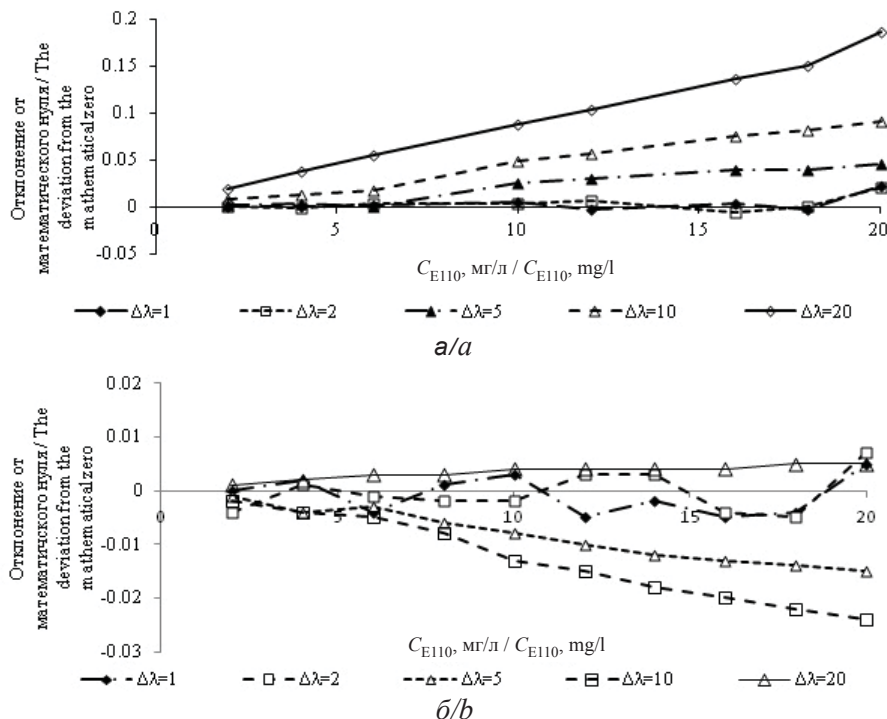


Рис. 6. Отклонение от математического нуля значения $\frac{dA}{d\lambda}$ в точках нулевого пересечения:
а – E110, б – E124; C = 2–20 мг/л
Fig. 6. The deviation of value $\frac{dA}{d\lambda}$ at the points of zero intersection from the mathematical zero for E₁₁₀ (a), E₁₂₄ (b); C = 2–20 mg/l



Как видно из рис. 6, *a* значение первой производной E110 при длине волны максимума поглощения (482.5 нм) зависит от шага дифференцирования. Наименьшие отклонения от «нуля» фиксировали при $\Delta\lambda = 1$ и 2 нм, значения отклонений увеличивались с ростом концентрации красителя в растворе: от 0.002 ($C = 2$ мг/л) до 0.021 ($C = 20$ мг/л). Также установлено, что увеличение шага дифференцирования приводит к большим отклонениям от математического нуля. Так, для концентрации 20 мг/л при $\Delta\lambda = 2$ нм отклонение составляет 0.021, а при $\Delta\lambda = 20$ нм – 0.186, т. е. возрастает на порядок. Очевидно, что это может вносить вклад в систематическую погрешность определения индивидуального компонента.

Несколько иная картина наблюдается при оценке значения первой производной спектров поглощения E124, соответствующей максимуму поглощения 507.0 нм. Как видно на рис. 6, *b*, значения отклонений от математического нуля были как положительными, так и отрицательными. Максимальные отклонения практически на порядок ниже таковых для E110.

Для оценки погрешности определения индивидуальных красителей в смесях был выбран шаг дифференцирования $\Delta\lambda = 2$ нм, для которого отклонения от нуля обоих компонентов минимальны во всем диапазоне исследуемых концентраций.

Проведено определение содержания красителей в 12 модельных смесях способом градуировочной зависимости. Для определения Понсо 4R строили градуировочную зависимость по значениям его первых производных при длине волны «нулевого пересечения» первой производной спектра поглощения Желтого «солнечный закат» (482.5 нм). Уравнение градуировочной зависимости имело вид $dA/d\lambda = 0.0719C + 0.0002$; $R^2 = 0.9999$. Для определения Желтого «солнечный закат» строили градуировочную зависимость по значениям его первых производных при длине волны «нулевого пересечения» первой производной спектра поглощения Понсо 4R (507.0 нм). Уравнение градуировочной зависимости имело вид $dA/d\lambda = 0.0629C - 0.0017$; $R^2 = 0.9999$. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Результаты определения содержания красителей E110 и E124 в модельных водных растворах методом первой производной при «нулевом пересечении» ($n = 3$; $P = 0.95$)

The Results of the Determination of the Dyes E110 and E124 in Model Aqueous Solutions by the Method of the First Derivative with the “Zero Intersection” ($n = 3$; $P = 0.95$)

Введено, мг/л / Added, mg/l		Найдено, мг/л / Found, mg/l		Правильность, % / Correctness, %	
C_{E110}	C_{E124}	C_{E110}	C_{E124}	C_{E110}	C_{E124}
2.0	2.0	2.02±0.05	2.00±0.04	101.0±2.0	100.0±2.0
2.0	8.0	1.99±0.03	7.8±0.1	98±3	99.0±1.0
2.0	14.0	1.98±0.08	14.2±0.2	99±4	101.1±1.1
2.0	20.0	2.00±0.01	19.5±1.2	98.4±2.4	97.7±2.1
8.0	2.0	8.0±0.1	2.1±0.1	101.0±1.0	102.2±2.2
8.0	8.0	8.0±0.1	7.9±0.1	99.4±1.3	99.2±1.7
8.0	14.0	7.98±0.05	14.1±0.3	99.8±0.7	101.0±2.2
8.0	20.0	8.0±0.2	19.9 ±0.3	99.7±2.1	99.5±1.4
14.0	2.0	14.03±0.06	2.05±0.15	100.2±0.4	103±3
14.0	8.0	14.0±0.1	7.9±0.4	99.8±0.6	98.2±2.2
20.0	2.0	19.8±0.1	2.05±0.12	99.2±0.7	103±3
20.0	8.0	19.9±0.1	7.7±0.6	99.5±0.7	96±3

Как видно из табл. 3, правильность определения E110 с использованием метода первой производной варьирует от 98 до 101%, E124 – от 96 до 103%. Проанализированы погрешности двух методов определения содержания красителей в модельных смесях. На рис. 7 представлены значения относительной погрешности определения ($\delta, \%$) в зависимости от соотношения компонентов в смеси.

Как видно из представленных диаграмм, погрешность определения индивидуальных компонентов зависит от содержания компонентов в смеси. Погрешность определения E110 по методу Фирордта составляет 1.8–5%, погрешность определения с помощью первой производной – 0.2–2%. Применение производной спектрофотометрии для определения E124 также дает более



точные результаты, чем метод Фирордта. Однако значения погрешностей несколько выше, чем у E110. Так, определение E124 методом Фирордта

возможно с погрешностями 2–7%, с использованием первой производной при «нулевом пересечении» – 0.2–4%.

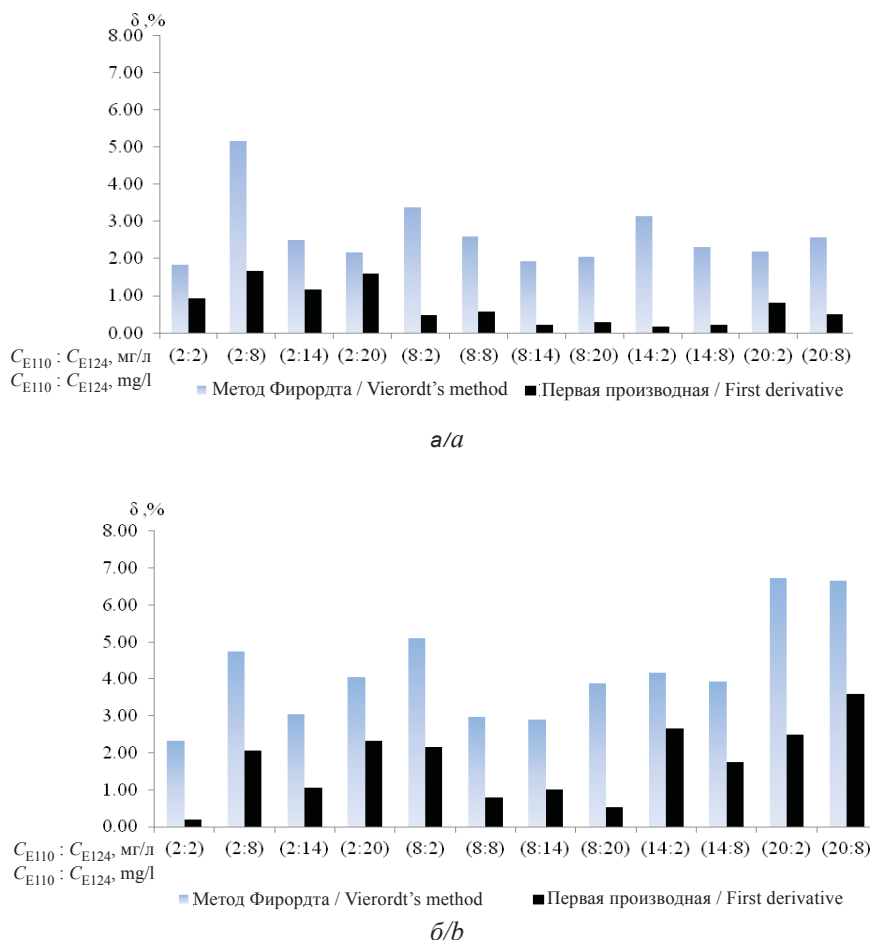


Рис. 7. Относительные погрешности определения E110 (а) и E124 (б) в модельных смесях, полученные методами Фирордта и первой производной
Fig. 7. Relative errors of determination of E110 (a) and E124 (b) in model mixtures by the Vierordt's and first derivative methods

Заключение

Метод Фирордта применен для определения E110 и E124 при совместном присутствии в модельных водных растворах. При выбранных аналитических длинах волн 470.2 и 536.7 нм погрешность определения для E110 не превышала 5%, для E124 – 7%.

Для определения E110 и E124 также применен метод первой производной при «нулевом пересечении». Исследовано влияние параметров получения первых производных и установлено, что значение «нулевого пересечения» зависит от шага дифференцирования $\Delta\lambda$ и концентрации компонентов. При увеличении $\Delta\lambda$ и концентрации наблюдается отклонение от «нуля» при аналитической длине волны, соответствующей

максимуму поглощения компонента. Минимальные, близкие к «нулю» значения наблюдаются при $\Delta\lambda$, не превышающей 2 нм.

Проведен сравнительный анализ двух методов по относительной погрешности определения индивидуальных компонентов в модельных смесях. Установлено, что погрешность определения методом производной спектрофотометрии меньше, чем методом Фирордта. Ошибки определения в обоих случаях зависят от концентрации и соотношения компонентов.

Список литературы

1. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Санитарно-эпидемиологические правила и нормы. СанПиН 2.3.2.1293-03 / Минздрав России. М., 2003.



2. Козина О. В. Влияние пищевых добавок на организм человека // Практико-ориентированные молодежные исследования проблем региона : материалы региональной науч.-практ. конф. обучающихся и студентов. Тюмень : Изд-во Тюмен. гос. нефтегаз. ун-та, 2012. С. 80–84.
3. Смирнов Е. В. Пищевые красители. Справочник. СПб. : Профессия, 2009. 352 с.
4. Шестопалова Н. Б. Системы нПАВ – H₂O – электролиты в мицеллярной экстракции и фотометрическом определении синтетических пищевых красителей : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2015. 23 с.
5. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л. : Химия, 1975. 232 с.
6. Власова И. В., Вершинин В. И., Шелпакова А. С. Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей органических веществ // Вестн. Омск. ун-та. 2010. № 2. С. 14–24.
7. Altmöz S., Toptan S. Determination of Tartrazine and Ponceau-4R in various food samples by Vierordt's method and ratio spectra first-order derivative UV spectrophotometry // J. Food Compost Anal. 2002. Vol. 15. P. 667–683. DOI: 10.1155/2014/650465
8. Altmöz S., Toptan S. Simultaneous determination of Indigotin and Ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative UV spectrophotometry // J. Food Compost Anal. 2003. Vol. 16. P. 517–530. DOI: 10.1016/S0889-1575(03)00022-X
9. Bozdogan A., Özgür M.U., Koyuncu I. Simultaneous determination of sunset yellow and ponceau 4R in gelatin powder by derivative spectrophotometry and partial least-squares multivariate spectrophotometric calibration // Anal. Lett. 2000. Vol. 33, № 14. P. 2975–2982. DOI: 10.1080/00032710008543235
10. López-de-Alba P. L., López-Martinez L., Michelini-Rodriguez L. I., Wróbel K., Amador-Hernández J. Extraction of sunset yellow and tartrazine by ion-pair formation with Adogen-464 and their simultaneous determination by bivariate calibration and derivative spectrophotometry // Analyst. 1997. Vol. 122. P. 1575–1579. DOI: 10.1039/a702268i
11. Gianotti V., Angioi S., Gosetti F., Marengo E., Gennaro M. C. Chemometrically assisted development of IP-RP-HPLC and spectrophotometric methods for the identification and determination of synthetic dyes in commercial soft drinks // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2005. Vol. 28. P. 923–937. DOI: 10.1081/JLC-200051484.
12. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л. : Химия, 1986. 432 с.
13. Власова И. В., Вершинин В. И., Цюпко Т. Г. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений, проблема неаддитивности светопоглощения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 1. С. 25–33.
14. Шестопалова Н. Б., Петрович М. В., Чернова Р. К. Определение синтетических пищевых красителей E102 и E110 при совместном присутствии // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия, Биология, Экология. 2016. Т. 16, вып. 3 С. 247–253. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-3-247-253
15. Sayar S., Özdemir Y. First-derivative spectrophotometric determination of Ponceau 4R, Sunset Yellow and Tartrazine in confectionery products // Food Chem. 1998. Vol. 61, № 3. P. 367–372.
16. Üstün Özgür M., Alpdoğan G., Koyuncu İ. Zero-crossing derivative spectrophotometric determination of mixtures of sunset yellow and erythrosine in pure form and in tablets // Anal. Lett. 2007. Vol 35, № 4. P. 721–732. DOI: 10.1081/AL-120003172
17. Berzas Nevado J. J., Rodriguez Flore J., Villaseror Lerena M. J. Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow by derivative spectrophotometry and ratio spectra derivative // Talanta. 1993. Vol. 40, № 9. P. 1391–1396.
18. Özgür M. Ü. A rapid spectrophotometric method to resolve a binary mixture of food colorants (Riboflavine and Sunset Yellow) // Turk. J. Chem. 2004. Vol. 28. P. 325–333.
19. Capitán-Vallvey L. F., Valencia M. C., Nicolás E. A. Flow injection analysis with on-line solid phase extraction for spectrophotometric determination of Ponceau 4R and its subsidiary unsulfonated dye in sweets and cosmetic products // Microchim. Acta. 2002. Vol. 138, № 1–2. P. 69–76.
20. Joseph-Charles J., Langlois M. H., Montagut M., Boyer C., Dubost J. P. Simultaneous Determination of Two Synthetic Dyes Erythrosine and Sunset Yellow in a Pharmaceutical Syrup By First Derivative Visible Spectrophotometry // Anal. Lett. 2002. Vol. 35, № 4. P. 721–732. DOI: 10.1081/AL-120003172
21. Vidotti E. C., Cancino J. C., Oliveira C. C., Rollemberg M. do C. E. Simultaneous determination of food dyes by first derivative spectrophotometry with sorption onto polyurethane foam // Anal. Sci. 2005. Vol. 21. P. 149–153. DOI: 10.2116/analsci.21.149
22. Özdemir Y., Akkan A. A. Determination of Patent Blue V and Carmoisine in gelatine desserts by derivative spectrophotometry // Turk. J. Chem. 1999. Vol. 23. P. 221–229.
23. Основы аналитической химии : практическое руководство / под ред. Ю. А. Золотова. М. : Лаборатория знаний. 2017. 462 с.

Образец для цитирования:

Силаев Д. В., Шестопалова Н. Б., Фомина Ю. А., Русанова Т. Ю. Определение синтетических пищевых красителей E110 и E124 при совместном присутствии методами Фирордта и производной спектрофотометрии // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 3. С. 257–267. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-257-267>



Determination of Synthetic Food Dyes E110 and E124 in the Joint Presence by Vierordt's Method and Derivative Spectrophotometry

D. V. Silaev, N. B. Shestopalova,
Yu. A. Fomina, T. Yu. Rusanova

Dmitry V. Silaev, <https://orcid.org/0000-0001-8392-138X>, Saratov State Medical University named by V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachya St., Saratov 410012, Russia; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, sil_diman@mail.ru

Natalia B. Shestopalova, <https://orcid.org/0000-0002-4254-9478>, Saratov State Medical University named by V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachya St., Saratov 410012, Russia, shestopalovanb@yandex.ru

Yulia A. Fomina, <https://orcid.org/0000-0001-7853-0333>, Saratov State Medical University named by V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachya St., Saratov 410012, Russia, fominaya@mail.ru

Tatiana Yu. Rusanova, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, tatyanyars@yandex.ru

The application of the Vierordt's and the first derivative at the "zero crossing" methods was evaluated for the simultaneous determination of synthetic food dyes Yellow "sunset" (E110) and Ponso 4R (E124) in model solutions. The concentrations interval of components is established at which the principle of optical densities additivity is observed. For the implementation of the Vierordt's method, wavelengths with the maximum difference in the absorption coefficients of the individual components (470.2 and 536.7 nm) were chosen. The influence of the differentiation step at various concentrations of dyes on the magnitude of the first derivative corresponding to the absorption maximum in the spectrum of zero order was studied. The values of the "zero intersections" for the first derivatives of the absorption spectra of individual compounds were determined at the optimal differentiation step $\Delta\lambda = 2$ nm, which amounted to 482.5 nm and 507 nm for E110 and E124, respectively. It was established that the error in the determination of individual dyes by the method of derivative spectrophotometry is lower than by the Vierordt's method. The correctness of the dyes determination by the Vierordt's method varied for E110 from 102 to 105%, for E124 from 93 to 107%. The correctness of the determination by the first derivative method with "zero crossing" varied for E110 from 98% to 101%, for E124 from 96% to 103%.

Keywords: synthetic food dyes, Yellow "sunset", Ponso 4R, Vierordt's method, derivative spectrophotometry.

References

1. *Gigienicheskie trebovaniya po primeniyu pishchevykh dobavok. Sanitarno-epidemiologicheskie pravila i normy. SanPiN 2.3.2.1293-03. Minzdrav Rossii* [Hygienic requirements for the use of food additives. Sanitary and epidemiological rules and regulations. SanPiN 2.3.2.1293-03. Ministry of Health]. Moscow, 2003 (in Russian).
2. Kozina O. V. Vliyanie pishchevykh dobavok na organizm cheloveka [Influence of food additives on the human body]. In: *Praktiko-orientirovannyye molodezhnye issledovaniya problem regiona. Materialy regional'noy nauch.-prakt. konf. obuchayushchihsya i studentov* [Practice-oriented youth studies of the region. Materials of the regional scientific-practical conference of students]. Tyumen, Izd-vo Tyumen. gos. neftegaz. un-ta, 2012, pp. 80–84 (in Russian).
3. Smirnov E. V. *Pishchevye krasiteli* [Food coloring]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2009. 352 p. (in Russian).
4. Shestopalova N. B. *Sistemy nPAV – H₂O – elektrolity v micellyarnoy ekstrakcii i fotometricheskom opredelenii sinteticheskikh pishchevykh krasiteley* [Systems nPAV – H₂O – electrolytes in micellar extraction and photometric determination of synthetic food dyes]. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.). Saratov, 2015. 23 p. (in Russian).
5. Berstein I. Ya., Kaminsky Yu. L. *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy himii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry]. Leningrad, Himiya Publ., 1975. 232 p. (in Russian).
6. Vlasova I. V., Vershinin V. I., Shelpakova A. S. Chemometric algorithms in spectrophotometric analysis of unseparated mixtures of organic substances. *Vestn. Omsk. un-ta*, 2010, no. 2, pp. 14–24 (in Russian).
7. Altmöz S., Toptan S. Determination of Tartrazine and Ponceau-4R in various food samples by Vierordt's method and ratio spectra first-order derivative UV spectrophotometry. *J. Food Compost Anal.*, 2002, vol. 15, pp. 667–683. DOI: 10.1155/2014/650465
8. Altmöz S., Toptan S. Simultaneous determination of Indigotin and Ponceau-4R in food samples by using Vierordt's method, ratio spectra first order derivative and derivative UV spectrophotometry. *J. Food Compost Anal.*, 2003, vol. 16, pp. 517–530. DOI: 10.1016/S0889-1575(03)00022-X
9. Bozdogan A., Özgür M. U., Koyuncu I. Simultaneous determination of sunset yellow and ponceau 4R in gelatin powder by derivative spectrophotometry and partial least-squares multivariate spectrophotometric calibration. *Anal. Lett.*, 2000, vol. 33, no. 14, pp. 2975–982. DOI: 10.1080/00032710008543235
10. López-de-Alba P. L., López-Martinez L., Michelini-Rodriguez L. I., Wróbel K., Amador-Hernández J. Extraction of sunset yellow and tartrazine by ion-pair formation with Adogen-464 and their simultaneous determination by bivariate calibration and derivative spectrophotometry. *Analyst*, 1997, vol. 122, pp. 1575–1579. DOI: 10.1039/a702268i
11. Gianotti V., Angioi S., Gosetti F., Marengo E., Gennaro M. C. Chemometrically assisted development of IP-RP-HPLC and spectrophotometric methods for the identification and determination of synthetic dyes in commercial soft drinks. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 2005, vol. 28, pp. 923–937. DOI: 10.1081/JLC-200051484
12. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guide to photometric methods of analysis]. Leningrad, Chemistry Publ., 1986. 432 p. (in Russian).



13. Vlasova I. V., Vershinin V. I., Tsyupko T. G. Methodology of spectrophotometric analysis of mixtures of organic compounds, the problem of nonadditivity of light absorption. *Zhurn. analit. himii* [J. Analyte. Chemistries], 2011, vol. 66, no. 1, pp. 25–33 (in Russian).
14. Shestopalova N. B., Petrovich M. V., Chernova R. K. Determination of synthetic food dyes E102 and E110 in the joint presence. *Izv. Sarat. un-ta. (N. S.), Ser: Chemistry, Biology, Ecology*, 2016, vol. 16, iss. 3, pp. 247–253 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-3-247-253
15. Sayar S., Özdemir Y. First-derivative spectrophotometric determination of Ponceau 4R, Sunset Yellow and Tartrazine in confectionery products. *Food Chem.*, 1998, vol. 61, no. 3, pp. 367–372.
16. Üstün Özgür M., Alpdoğan G., Koyuncu İ. Zero-crossing derivative spectrophotometric determination of mixtures of sunset yellow and erythrosine in pure form and in tablets. *Anal. Lett.*, 2007, vol. 35, no. 4, pp. 721–732. DOI: 10.1081/AL-120003172
17. Berzas Nevado J. J., Rodriguez Flore J., Villaseron Lerena M. J. Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow by derivative spectrophotometry and ratio spectra derivative. *Talanta*, 1993, vol. 40, no. 9, pp. 1391–1396.
18. Özgür M. Ü. A rapid spectrophotometric method to resolve a binary mixture of food colorants (Riboflavine and Sunset Yellow). *Turk. J. Chem.*, 2004, vol. 28, pp. 325–333.
19. Capitán-Vallvey L. F., Valencia M. C., Nicolás E. A. Flow injection analysis with on-line solid phase extraction for spectrophotometric determination of Ponceau 4R and its subsidiary unsulfonated dye in sweets and cosmetic products. *Microchim. Acta*, 2002, vol. 138, no. 1–2, pp. 69–76.
20. Joseph-Charles J., Langlois M. H., Montagut M., Boyer C., Dubost J. P. Simultaneous Determination of Two Synthetic Dyes Erythrosine and Sunset Yellow in a Pharmaceutical Syrup by First Derivative Visible Spectrophotometry. *Anal. Lett.*, 2002, vol. 35, no. 4, pp. 721–732. DOI: 10.1081/AL-120003172
21. Vidotti E. C., Cancino J. C., Oliveira C. C., Rollemberg M. do C. E. Simultaneous determination of food dyes by first derivative spectrophotometry with sorption onto polyurethane foam. *Anal. Sci.*, 2005, vol. 21, pp. 149–153. DOI: 10.2116/analsci.21.149
22. Özdemir Y., Akkan A. A. Determination of Patent Blue V and Carmoisine in gelatine desserts by derivative spectrophotometry. *Turk. J. Chem.*, 1999, vol. 23, pp. 221–229.
23. *Osnovy analiticheskoy himii: prakticheskoe rukovodstvo* [Fundamentals of analytical chemistry: a practical guide]. Ed. by Yu. A. Zolotov. Moscow, Laboratoriya znaniy Publ., 2017. 462 p. (in Russian).

Cite this article as:

Silaev D. V., Shestopalova N. B., Fomina Yu. A., Rusanova T. Yu. Determination of Synthetic Food Dyes E110 and E124 in the Joint Presence by Vierordt's Method and Derivative Spectrophotometry. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 3, pp. 257–267 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-257-267>
