



UDC 543.422.3: 547.27

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF SYNTHETIC FOOD DYES IN BINARY MIXTURES BY MEAN CENTERING AND RATIO DIFFERENCE METHODS

Larisa P. Sidorova*, Andriy B. Vishnikin, Maryna G. Sydorova

*Oles Honchar Dnipro National University, Chemical Faculty, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine**Received 6 June 2022; accepted 9 July 2022, Available online 25 July 2022*

Abstract

Two simple spectrophotometric methods have been developed for the simultaneous spectrophotometric determination of synthetic food dyes (SFD) in a binary mixtures using the Mean centering (MC) and Ratio difference (RD) methods. The analytical characteristics of MC and RD methods for determining the content of SFD in mixtures of dye Yellow Sunset (E 110) with Ponceau 4R (E 124) and Tartrazine (E 102) with E124 in the model solutions and carbonated beverages were evaluated. Analytical wavelengths of 560 and 420 nm and 430 and 490 nm for the first (E 110 and E 124) and second (E 102 and E 110) mixtures, respectively, were selected for the implementation of methods and construction of calibration graphs. The concentration ranges at which the dyes can be determined are from 1 to 30 $\mu\text{g} / \text{mL}$. For both methods, the correlation coefficients were obtained, the value of which is not less than 0.995, which indicates the absence of influence of the calculation method on the obtained results. It is established that the error of determination of individual dyes by MC and RD methods is at the level of 1–3 % in model mixtures with different concentration ratios of components. The percentage of found dye contents varied for E 110 from 98.3 % to 101.8 %, for E 124 – from 98.6 % to 99.2 %, E 102 – from 98.4 % to 102.0 %, The method has been successfully used to determine dyes in soft drinks. The results obtained did not differ within the error from those obtained by chromatography.

Key words: simultaneous determination; synthetic food dyes; E 110 (yellow "Sunset"); E 124 (Ponceau 4R, Bright red 4R); E 102 (Tartrazine), spectrophotometry; Mean Centering method; Ratio difference method; soft drinks.

ОДНОЧАСНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ В БІНАРНИХ СУМІШАХ МЕТОДАМИ УСЕРЕДНЕНОГО ЦЕНТРУВАННЯ ТА РІЗНИЦІ СПІВВІДНОШЕНЬ

Лариса П. Сидорова, Андрій Б. Вишнікін, Марина Г. Сидорова

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, хімічний факультет, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Розроблені методики одночасного спектрофотометричного аналізу бінарних сумішей синтетичних харчових барвників (СХБ) з використанням методів усередненого центрування (УЦ) та різниці співвідношень (РС). Оцінено можливості методів УЦ та РС для визначення вмісту СХБ у сумішах барвника Жовтий «сонячний захід» (E 110) з Понсо 4R (E 124) та Тартразина (E 102) з E124 за умови спільної присутності в модельних розчинах та у газованих напоях. Для реалізації методів та побудови градувальних графіків вибрані аналітичні довжини хвиль 560 та 420 нм і 430 та 490 нм для першої (E 110 і E 124) та другої (E 102 і E 110) суміші відповідно. Інтервали концентрацій, в яких можуть бути визначені барвники, складають від 1 до 30 мкг/мл. Для обох методів отримані значення коефіцієнтів кореляції, величина яких є не меншою, ніж 0.995, що свідчить про відсутність впливу розрахункового методу на отримані результати. Встановлено, що похибка визначення індивідуальних барвників методами УЦ та РС є на рівні 1–3 % в модельних сумішах з різними концентраційними співвідношеннями компонентів. Відсоток знайдених вмістів барвників варіював для E 110 від 98.3 % до 101.8 %, для E 124 – від 98.6 % до 99.2 %, для E102 – від 98.4 до 102 %. Метод успішно використано для визначення барвників в безалкогольних газованих напоях. Отримані результати не відрізнялися у межах похибки від отриманих методом хроматографії.

Ключові слова: одночасне визначення; синтетичні харчові барвники; E 110 (жовтий «Захід сонця»); E 124 (Понсо 4R, Яскраво-червоний 4R); E 102 (Тартразин) спектрофотометрія; метод усередненого центрування та різниці співвідношень; безалкогольні газовані напої.

*Corresponding author: e-mail address: sydorova.lp@gmail.com

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i2.259255

Вступ

В умовах сучасних харчових технологій, що включають різні види термічної обробки, в процесі зберігання та консервування продукти змінюють свій колір і, щоб надати готовому продукту привабливий естетичний вигляд, дуже часто використовують барвники. Для застосування в харчових продуктах в наш час в Україні використовується близько 60 найменувань натуральних і синтетичних барвників. І, хоча натуральні барвники не тільки покращують зовнішній вигляд, але і підвищують харчову цінність, все ж частіше використовуються синтетичні барвники, які мають значні технологічні переваги. Вони дають яскраві, легко відтворювані кольори, менш чутливі до різних впливів технологічної обробки і зберігання, стійкі до зміни кислотності середовища, дії кислот, нагрівання, світла, також більшість з них дешевші за натуральні. А суміші їх дозволяють отримати кольори і відтінки, які не дають індивідуальні барвники. Синтетичні харчові барвники (СХБ) – представники декількох класів органічних сполук: азобарвники, триарілметанові, хінолінові, індигоїдні. Близько 20 синтетичних барвників дозволено використовувати в Україні. Допустимі концентрації дозволених до використання СХБ складають залежно від типу барвника і виду харчового продукту від 20 до 500 мг/кг [1]. Водночас, барвники іноді використовують для фальсифікації харчових продуктів (наприклад, забарвлених фруктових соків, вин). Тому розробка методів визначення СХБ у продуктах харчування є актуальним аналітичним завданням. Необхідність контролю вмісту синтетичних барвників пов'язана і з їх негативним впливом на організм людини, практично всі вони є шкідливими і мають різний ступінь токсичності (алергени, канцерогени, мутагени).

Для контролю вмісту СХБ застосовуються різні хроматографічні [2–5], вольтамперометричні методи аналізу [6; 7], капілярний електрофорез [8], але спектрофотометрія займає одне з провідних місць [9; 10]. Цей метод виділяється простотою у використанні та апаратному обладнанні, є економічно доступним і розповсюдженим методом для визначення як індивідуальних барвників, так і аналізу багатокомпонентних сумішей із застосуванням різних підходів (метод

Фірордта, похідна спектрофотометрія, хемометричні алгоритми тощо).

Одним з класичних підходів кількісного спектрофотометричного аналізу двокомпонентних сумішей є метод Фірордта, заснований на вирішенні перевизначеної системи лінійних рівнянь. Широке практичне застосування його обмежується складністю вибору аналітичних довжин хвиль за обов'язкового виконання закону Бугера-Ламберта-Бера і дотриманні принципу адитивності оптичних густин компонентів в суміші. Похибка визначення індивідуальних компонентів також залежить і від їх співвідношення. Аналіз робіт по визначенню СХБ показав, що метод Фірордта застосовували для обмеженого числа бінарних сумішей [11].

Для випадка, коли спектри барвників повністю або дуже сильно перекриваються, запропоновано багато способів математичної обробки спектрів поглинання (метод множинної лінійної регресії, метод проєкції на латентні структури [12; 13], метод багатократних стандартних добавок (N-Point) [10; 14], похідна спектрофотометрія «нульового перетину» [11; 15] тощо), але алгоритми розрахунку їх є доволі складними і практичне втілення потребує великої кількості дослідів та приготування стандартних розчинів. Тому продовжуються спроби віднайти найбільш прості і ефективні методи. У цьому сенсі вигідними є методи, які ґрунтуються на відношенні спектрів поглинання, в тому числі методи усередненого центрування (Mean centering) (УЦ) [16–21] та різниці співвідношень (Ratio difference) (РС) [22–24] для аналізу бінарних та трикомпонентних сумішей. Методи даної групи ґрунтуються на використанні відношення спектрів поглинання двох речовин. Після побудови градувальних графіків для визначення аналітів необхідні одиничні вимірювання. Таким чином, ці підходи є набагато швидшими та менш трудомісткими, ніж інші спектрофотометричні методи для одночасного визначення декількох речовин [25].

У цій роботі розроблена проста, відносно швидка і надійна спектрофотометрична методика для одночасного спектрофотометричного визначення барвників у бінарній суміші. Методика була успішно апробована для визначення синтетичних харчових барвників в газованих напоях.

Експериментальна частина

Реагенти і апаратура. У роботі використовували синтетичні харчові барвники: жовтий «Захід сонця» (Е 110), Понсо 4R (Е 124) та Тартразин (Е 102) виробництва Sigma, США. Стандартні розчини барвників з концентрацією 0.1 г/л готували розчиненням точних наважок у дистильованій воді. Робочі розчини готували розведенням безпосередньо перед експериментом. Всі реактиви, використані в роботі, були не нижче кваліфікації «х.ч.». Необхідні значення рН контролювали з використанням універсального іономеру ЕВ-

74 зі скляним індикаторним електродом ЕСЛ-63-07 і хлоридносрібним електродом порівняння. Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі СФ 46 в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см відносно води. Всі розрахунки проводили в Microsoft Excel для Windows. Як об'єкти аналізу використовували модельні системи і газовані напої: «Mirinda», «Shake», «InStyle», «Фрутс». У склад цих напоїв входять: вода питна підготовлена, цукор, діоксид вуглецю, регулятор кислотності лимонна кислота, барвники жовтий «Сонячний захід» Е 110, Тартразин Е 102, Понсо 4R Е 124.

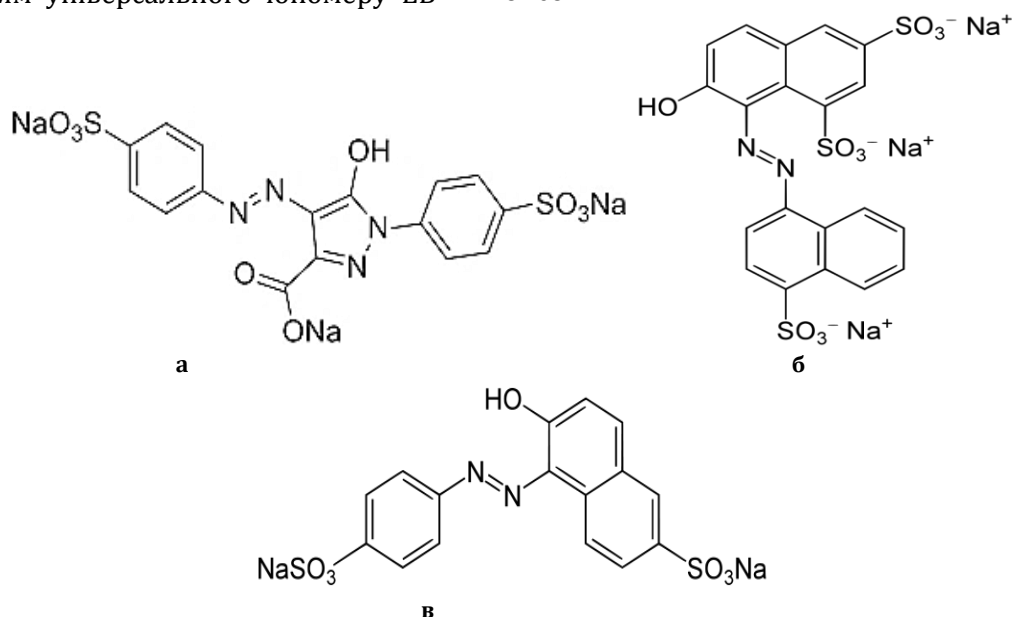


Fig. 1. Structural formulas of dyes: a - E 102, б - E124, в - E 110
Рис. 1. Структурні формули барвників: а - E 102, б - E 124, в - E 110

Спектрофотометричний аналіз сумішей синтетичних харчових барвників Е 110 і Е 124 та Е 102 і Е 110. Для приготування серії стандартних розчинів для кожного з барвників першої суміші в мірні колби ємністю 25 мл відбирали об'єми барвників Е 124 і Е 110 з концентрацією 0.1 г/л таким чином, щоб отримати розчини з концентрацією від 1 до 30 мг/л. Додаванням 2 мл ацетатного буферного розчину з рН 6.0 створювали необхідну кислотність середовища. Це значення рН знаходиться в середині області оптимальних значень від 4 до 9, де вплив реакцій протонізації на спектри поглинання відсутній [10]. Доводили об'єм дистильованою водою до мітки, перемішували. У скляній кюветі на 1 см реєстрували спектри поглинання стандартних розчинів барвника Е110 з концентраціями (6, 8, 10, 12, 14, 16 мг/л) та 10 мг/л Е 124, обчислювали співвідношення

оптичних густин $A(E 110) / A(E 124)$, проводили операцію усередненого центрування і будували градувальний графік за довжини хвилі 560 нм, що відповідає максимальному аналітичному сигналу, як залежність амплітуди від концентрації. Розчином порівняння слугувала дистильована вода. Аналогічно отримували дані і розраховували параметри градувального графіку для Е 124.

Для розрахунку методом Ratio Difference також використовують відношення світлопоглинань, але вибирають 2 відповідні довжини хвилі, для яких різниця світлопоглинань є найбільшою. В нашому випадку це 420 і 560 нм, і будують залежність цієї різниці від концентрації речовини Е 110 або Е 124.

Аналіз другої суміші (Е 102 та Е 110) проводили аналогічно: реєстрували спектри поглинання стандартних розчинів барвника

Е 102 з концентраціями (6, 8, 10, 12, 14, 16 мг/л) та 10 мг/л Е 110, обчислювали співвідношення оптичних густин $A(E\ 102) / A(E\ 110)$, проводили операцію усередненого центрування і будували градувальний графік за довжини хвилі 430 нм, що відповідає максимальному аналітичному сигналу, як залежність амплітуди від концентрації. Аналогічно отримували дані і розраховували параметри градувального графіку для Е 110 за довжини хвилі 490 нм (Табл. 1, рядки 5, 6)

Спектрофотометричне визначення вмісту барвників жовтий «Захід сонця», Понсо 4R, Тартразин в газованих напоях. Вміст барвників Е 102 та Е 110 в напоях «In Style» і «Фрутс» та Е 110 в «Shake», «Mirinda», які досліджували у роботі, а також в модельних сумішах визначали в попередніх роботах методом ВЕРХ [3; 4]. Пробу газованого напою об'ємом 50 мл, який містив суміш барвників Е 124 і Е 110, та Е 102 і Е 110 переносили в колбу на 100 мл, звільняли від вуглекислого газу струшуванням протягом 20 хвилин або підігріванням, відфільтровували нерозчинні домішки. З отриманого розчину відбирали аліквоти напоїв у мірні колби ємністю 25 мл та додавали буфер. Розчини доводили дистильованою водою до позначки і проводили подальший аналіз за вищеописаною методикою.

$$A_{\text{сум}(i)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_s} E_j C_{j,i} = \sum_{i=1}^N (E_1 C_1^0 f^X(\lambda) + E_2 C_2^0 f^Y(\lambda)) \quad (2)$$

де N – кількість точок спектру, N_s – кількість речовин, E_j – молярний коефіцієнт світлопоглинання речовини j при заданій довжині хвилі, $C_{j,i}$ – концентрація речовини j від довжини хвилі i , C_j^0 – початкова або загальна концентрація речовини j , $f^j(\lambda)$ – це функція, пов'язана зі спектром, яка

$$D_{\text{сум}(i)} = \sum_{i=1}^N \frac{A_{\text{сум}(i)}}{E_2 f^Y(\lambda)} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{E_1 C_1^0 f^X(\lambda)}{E_2 f^Y(\lambda)} + C_2^0 \right) \quad (3)$$

Якщо з рівнянням (3) провести операцію усереднення та центрування (МС), оскільки результат усередненого центрування для

$$MC(D)_{\text{сум}(i)} = MC \left[\frac{E_1 f^X(\lambda)}{E_2 f^Y(\lambda)} C_1^0 \right] \quad (4)$$

Рівняння (4) є математичною основою багатокомпонентного аналізу, яке дозволяє визначити концентрацію сполуки X без вкладу іншої сполуки бінарної системи (Y в цьому рівнянні). Як видно з рівняння (4), є

Результати та їх обговорення

Теоретичні основи методу усередненого центрування (Mean Centering) та різниці співвідношень (Ratio Difference). Це спектрофотометричні розрахункові методи, за допомогою яких можна аналізувати як бінарні, так і потрібні суміші без попереднього розділення. Спектри речовин повинні бути відомими. У цих методах розраховується співвідношення спектрів поглинання двох речовин після чого константа, в якій міститься інформація про другу речовину, скорочується шляхом віднімання (метод Ratio Difference) або усередненого центрування (метод Mean Centering) [16; 17].

Розглянемо систему з двох барвників (X і Y), спектри яких повністю або дуже сильно перекриваються. Оптична густина для суміші речовин X і Y за будь-якої довжини хвилі є адитивною сумою поглинань компонентів X і Y .

Отримуємо формулу оптичної густини для суміші речовин X і Y за будь-якої довжини хвилі, яка є наслідком закону адитивності:

$$A_{\text{сум}} = A_{X_i} + A_{Y_i} \quad (1)$$

де A_{X_i} та A_{Y_i} – світлопоглинання аналітів X і Y , відповідно. Рівняння (1) можна переписати як:

описується рівнянням (1) – $\exp(-k_j \lambda_i)$, для реакції першого порядку.

Для бінарних сумішей X та Y , якщо рівняння (2) розділити на $E_2 f^Y(\lambda)$, що відповідає спектру стандартного розчину Y у бінарній суміші, спектр співвідношення отримується у формі рівняння (3):

константи C_2^0 дорівнює нулю, буде отримано рівняння (4):

наявним лінійний зв'язок між амплітудою $MC(D)$ та концентрацією X у розчині.

Градувальний графік для визначення X можна побудувати як залежність амплітуди $MC(D)$ від концентрації X , використовуючи

стандартні розчини X або стандартні подвійні суміші. Градувальні графіки для визначення Y можуть бути побудовані таким само чином, як це описано для X.

У методі Ratio Difference, для одночасного спектрофотометричного аналізу компонентів бінарної суміші, константу (C^0_2) в рівнянні (3) скорочують, якщо віднімають значення функції $D_{\text{сум}(i)}$, взяті за одної довжини хвилі, від значення функції $D_{\text{сум}(i)}$, взятому за іншої довжини. Для отримання більшої чутливості визначення рекомендовано брати значення функції $D_{\text{сум}(i)}$, які отримані для двох аналітичних довжин хвиль, для яких різниця поглинань є найбільшою.

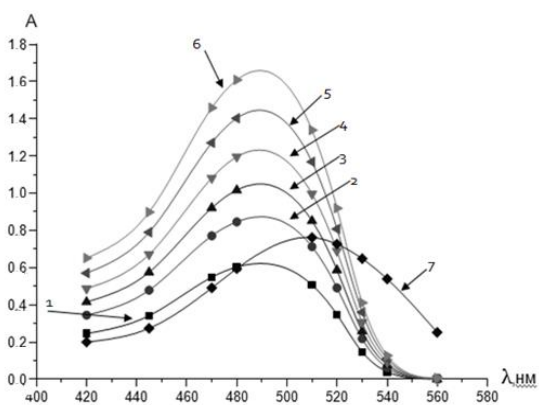
У процесі аналізу суміші, що містить невідомі концентрації речовин X і Y, ділять експериментальний спектр суміші на спектр речовини Y (з тією концентрацією, що і отримана при побудові градувального графіка). Обчислюють для нього різницю світлопоглинання за довжин хвиль λ_1 і λ_2 і за рівнянням градувального графіка, розраховують концентрацію речовини X в суміші. Подібним чином проводиться розрахунок і для речовини Y.

Застосування методу усередненого центрування (Mean Centering) та різниці співвідношень (Ratio Difference) для одночасного спектрофотометричного визначення E 110 та E 124. Реєстрували спектри поглинання стандартних розчинів барвників з різною концентрацією (рис 2а, г). Спектри світлопоглинання для стандартних розчинів барвника E 110 ділили на спектр 10 мг/л розчину барвника E 124 та обчислювали співвідношення оптичних густин для кожної довжини хвилі (рис. 2б). Далі розраховували функцію середнього центрування співвідношення світлопоглинань для різних концентрацій E 110 (рис. 2в).

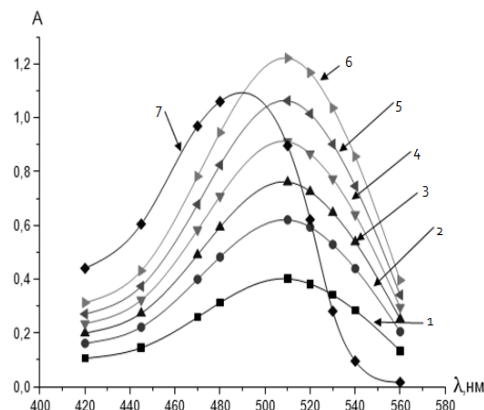
Концентрацію E 110 отримували шляхом вимірювання амплітуди за 560 чи 420 нм. Розраховували рівняння градувальних графіків для E 110 як залежність амплітуди за 560 нм від концентрації E 110 (табл. 1, рядок 1).

Таку саме процедуру використовували для прогнозування концентрації E 110 у модельних бінарних сумішах та реальних зразках, за винятком того, що замість стандартного розчину E 110 використовували спектри суміші, де варіювали концентрацію E 110 від 3 до 15 мг/л, а концентрація E 124 була постійною (3 мг/л). Далі спектр суміші ділили на спектр розчину E 124. Аналогічна процедура була використана для оцінки концентрації барвника E 124 (рис. 2г-е), амплітуду вимірювали при 560 нм (табл. 1, рядок 2).

Для розрахунку методом різниці співвідношень Ratio Difference також використовували спектри світлопоглинання для стандартних розчинів E 110 та E 124 (рис. 2а, г) та співвідношення світлопоглинань для кожної довжини хвилі λ нм (рис. 2б, д), за якими за довжин хвиль, де різниця значень світлопоглинання максимальна (420 та 560 нм), будують залежність цієї різниці від концентрації речовини E 110 або E 124 (рис. 2ж, з), (табл. 1, рядки 3, 4). Ті самі процедури були використані для розрахунку концентрації барвників у бінарних сумішах та реальних зразках за винятком того, що замість звичайного розчину барвника використовували спектри та співвідношення світлопоглинань суміші. Обчислювали різницю світлопоглинань за довжин хвиль 420 і 560 нм і будували градувальний графік залежності цієї різниці від концентрації E 110 або E 124 у суміші.



а



г

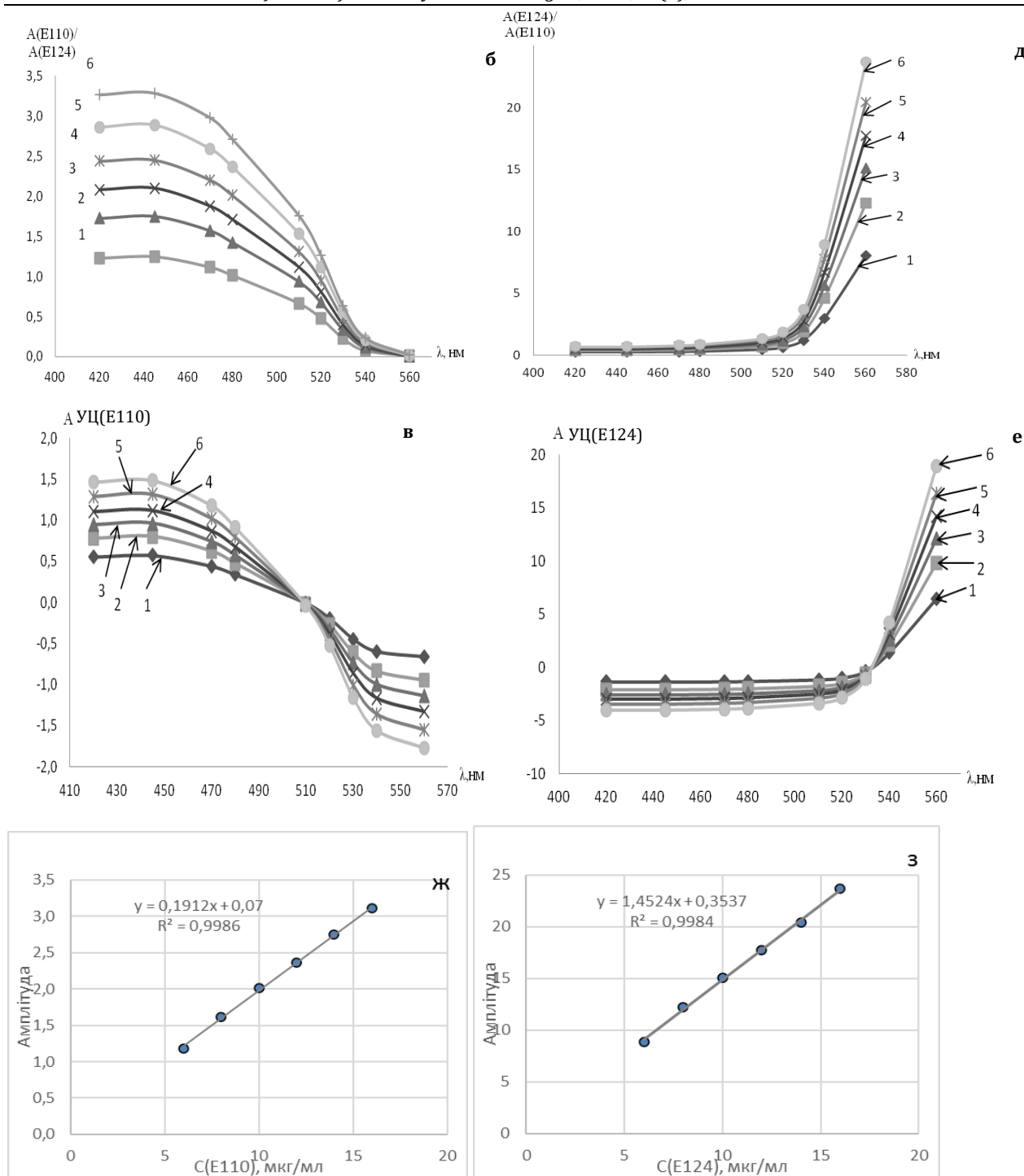


Fig. 2. Absorption spectra of standard solutions of E110 (1-6) and E124 (7) (a) and absorption spectra of standard solutions of E124 (1-6) and E110 (7) (c); ratio profiles obtained by dividing absorption spectra of E110 (1-6) by the absorption spectrum of E124 (7) (b) and ratio profiles obtained by dividing the absorption spectra of E124 (1-6) by the absorption spectrum of E110 (7) (d); mean centered ratio spectra of E110 (e) and E124 (f); $C(E110) = 6(1), 8(2), 10(3), 12(4), 14(5), 16(6)$, $C(E124) = 10(7)$ mg/l (a, b, c), $C(E124) = 6(1), 8(2), 10(3), 12(4), 14(5), 16(6)$, $C(E110) = 10(7)$ mg/l (c, d, e), dependence of amplitude of method of mean centering of ratio spectra on E110 concentration at 420 nm (g) or for E124 concentration at 560 nm (h); $pH=6$, $l=1$ cm.

Рис. 2. Спектри поглинання стандартних розчинів E110 (1-6) і E124 (7) (а) та спектри поглинання стандартних розчинів E124 (1-6) і E110 (7) (с); профілі співвідношень спектрів, отримані шляхом ділення спектрів поглинання E110 (1-6) на спектр поглинання E124 (7) (б) та профілі співвідношень спектрів, отримані шляхом ділення спектрів поглинання E124 (1-6) на спектр поглинання E110 (7) (д); спектри методу усередненого центрування співвідношень спектрів для E110 (е) і E124 (ф); $C(E110) = 6(1), 8(2), 10(3), 12(4), 14(5), 16(6)$, $C(E124) = 10(7)$ мг/л (а, б, в), $C(E124) = 6(1), 8(2), 10(3), 12(4), 14(5), 16(6)$, $C(E110) = 10(7)$ мг./л (г, д, е), залежність амплітуди методу усередненого центрування співвідношень спектрів від концентрації E110 при 420 нм (ж) або для концентрації E124 при 560 нм (з); $pH=6$, $l=1$ см.

Parameters of calibration dependences for the determination of synthetic food dyes in mixtures by the method of Mean Centering of ratio spectra and Ratio Difference of ratio spectra

Таблиця 1

Параметри градувальних залежностей для визначення синтетичних харчових барвників у сумішах методом усередненого центрування та різниці співвідношень

Метод вимірювання аналітичного сигналу	Рівняння градувального графіку, R ² (n = 5, P = 0.95)
1 УЦ(E110)*	$Y = (-0.04 \pm 0.03) + (-0.108 \pm 0.003) \times C(E110)$, R ² = 0.997
2 УЦ(E124)*	$Y = (-0.27 \pm 0.56) + (1.203 \pm 0.048) \times C(E124)$, R ² = 0.995
3 РС(E110)*	$Y = (0.08 \pm 0.06) + (0.197 \pm 0.005) \times C(E110)$, R ² = 0.997
4 РС(E124)*	$Y = (-0.37 \pm 0.68) + (1.507 \pm 0.059) \times C(E124)$; R ² = 0.996
5 УЦ(E102)**	$y = (0.03 \pm 0.02) + (0.045 \pm 0.002) \times C(E102)$, R ² = 0.997
6 УЦ(E110)**	$y = (0.26 \pm 0.03) + (0.254 \pm 0.004) \times C(E110)$, R ² = 0.996

Примітки: * - перша суміш E 110 та E 124 ($\lambda_1 = 420$, $\lambda_2 = 560$ нм); друга суміш E 102 та E 110 ($\lambda_1 = 430$, $\lambda_2 = 490$ нм).

Для перевірки прецизійності та проаналізовані декілька сумішей з заданими правильності процедури визначення концентраційними співвідношеннями E 110 барвників методом УЦ та РС були та E 124 (табл. 2) та E 102 та E 110 (табл. 3).

Table 2

Results of determination of dyes E110 and E124 in model mixtures by the method of Mean Centering of ratio spectra (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 2

Результати визначення барвників E110 та E124 в модельних сумішах методом усередненого центрування (n = 5, P = 0.95)

Склад суміші (мкг/мл) (E 110: E 124)	(C(E110)±Δ), мкг/мл, (S _r)	Сзнайдено/Свведено, %	(C(E124)±Δ), мкг/мл, (S _r)	Сзнайдено/Свведено, %
3 : 20	2.98±0.08 (0.02)	99.3	19.87±0.29 (0.01)	99.2
5 : 15	5.05±0.12 (0.02)	101.0	14.87±0.27(0.02)	99.1
7 : 13	7.09±0.15 (0.02)	101.3	12.82±0.25 (0.02)	98.6
9 : 11	9.11±0.21 (0.02)	101.2	10.89±0.18 (0.02)	99.0
11 : 9	11.10±0.18 (0.02)	100.9	8.91±0.21 (0.02)	99.0
13 : 7	12.91±0.27 (0.02)	99.1	6.92±0.15 (0.02)	98.9
15 : 5	14.85±0.31 (0.02)	99.0	4.93±0.11 (0.02)	98.6

Одночасне визначення барвників E 124 і E 110 та E 102 і E 110 можливе з задовільною точністю в інтервалі їх концентрацій від 1 до 30 мкг/мл. Було оцінено відтворюваність одночасного визначення барвників методом УЦ (табл. 2) та РС (табл. 3). Методи

характеризуються задовільною відтворюваністю. Відносне стандартне відхилення, як правило, знаходилось в інтервалі від 1 до 3 %. Коефіцієнти лінійної кореляції градувальних залежностей методів УЦ та РС були не нижче 0.995.

Table 3

Results of the determination of dyes E102 and E110 in artificial mixtures by method Ratio Difference of ratio spectra (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 3

Результати визначення барвників E102 та E110 в модельних сумішах методом різниці співвідношень (n = 5, P = 0.95)

Склад суміші (мкг/мл) (E110: E102)	(C(E110)±Δ), мкг/мл, (S _r)	Сзнайдено/Свведено, %	(C(E102)±Δ), мкг/мл, (S _r)	Сзнайдено/Свведено, %
3 : 20	2.95±0.10 (0.03)	98.3	19.81±0.39 (0.02)	99.1
5 : 15	4.93±0.15 (0.03)	98.6	14.85±0.33(0.02)	99.0
7 : 13	7.10±0.21 (0.03)	101.4	12.80±0.27 (0.02)	98.4
9 : 11	9.15±0.20 (0.02)	101.6	10.85±0.26 (0.02)	98.6
11 : 9	11.20±0.23 (0.02)	101.8	9.10±0.20 (0.02)	101.1
13 : 7	12.90±0.25 (0.02)	99.2	7.09±0.16 (0.02)	101.3
15 : 5	14.90±0.29 (0.02)	99.3	5.10±0.12 (0.02)	102.0

Визначення барвників E 124, E 110 та E 102 в газованих напоях. Запропонований спосіб був апробований для визначення барвників в

газованих напоях. В оптимальних умовах методу, описаних раніше, було проаналізовані зразки напоїв «Mirinda», «Shake», «InStyle»,

«Фрутс» за розробленою раніше хроматографічною методикою зі спектрофотометричним детектуванням у видимому діапазоні [3] (табл. 4). Одержані результати доводять, що в процесі визначення індивідуальних барвників Е 110 (жовтий «Захід сонця»), Е 124 (Понсо 4R, Яскраво-червоний 4R) та Е 102 (Тартразин) в газованих напоях методами УЦ та РС, похибка не перевищує 3 %. Враховуючи доступність

обладнання, простоту, експресність запропонованих методик визначення індивідуальних барвників у суміші без попереднього розділення, застосування методів усередненого центрування (Mean Centering) та різниці співвідношень (Ratio Difference) може бути ефективним при контролі вмісту синтетичних харчових барвників у напоях, сиропах, цукерках, кислях тощо.

Table 4

Results of determination of dyes in beverages (n=5, P=0.95)

Таблиця 4

Результати визначення барвників в напоях (n=5, P=0.95)

Об'єкти аналізу (напої)	Шифр барвника	Знайдено С±Δ, мг/ дм ³ за УЦ	S _r	Знайдено С±Δ, мг/ дм ³ за РС	S _r	Знайдено С±Δ, мг/ дм ³ за ВЕРХ	S _r
«Mirinda»	E110	3.34± 0.07	0.021	3.31± 0.09	0.027	3.29±0.15	0.036
	E124	2.23± 0.05	0.022	2.35± 0,05	0.021	2.19±0.10	0.046
«Shake»	E110	3.27± 0.08	0.024	3.21± 0.08	0.025	3.11±0.13	0.041
	E124	2.11± 0,05	0.023	2.25± 0,05	0.022	2.03± 0.09	0.044
«In Style»	E110	2.41± 0.06	0.025	2.45± 0,05	0.021	2.23±0.11	0.044
	E102	2.46± 0,07	0.028	2.55± 0,07	0.027	2.35± 0.10	0.042
«Фрутс»	E102	2.20± 0.04	0.018	2.25± 0,06	0.026	2.15± 0.09	0.041
	E110	2.62± 0.05	0.019	2.72± 0,05	0.018	2.57± 0.12	0.041

Висновки

Методи УЦ та РС можуть бути успішно застосовані для індивідуального визначення харчових барвників в бінарних сумішах у разі, якщо їх спектри повністю перекриваються. Також застосування методів є доцільним, коли спектри речовин перекриваються не повністю, але в тій області, де поглинання другого компонента є вибірковою, вимірювання відбуваються зі зниженням точності внаслідок малого світлопоглинання чи неможливості точного вимірювання на даному типі приладу. Метод УЦ та РС має суттєві переваги у порівнянні з методом багатократних стандартних добавок H-Point [10] та похідної спектрофотометрії «нульового перетину» [15] які були запропоновані раніше для бінарних сумішей барвників. Для визначення цим методом потрібно набагато менше часу, тому що їх практичне втілення потребує меншої кількості дослідів. Результат методу H-Point

обчислюється в результаті екстраполяції двох прямих ліній, тоді як процедура методу УЦ та РС є інтерполяційною. Тобто в останньому випадку можна покращити точність визначення, застосувавши метод, де готують два розчини, що обмежують зверху і знизу концентрацію, яку визначають, а накопичити велику кількість паралельних визначень в умовах використання запропонованого методу не так вже й важко.

Запропонована методика одночасного визначення барвників жовтий «Захід сонця» (Е 110), Понсо 4R (Е 124) та Тартразин (Е 102) за сумісної присутності характеризується високою чутливістю, відтворюваністю та експресністю. Використання даної методики дозволяє сумісно визначати Е 110, Е 124 та Е 102 в інтервалі їх концентрацій від 1 до 30 мкг/мл. Методика була успішно апробована на модельних сумішах та комерційно доступних зразках напоїв.

References

- [1] Sanitary norms and rules for the use of food additives. (1996). No. 222 (In Ukrainian).
- [2] Kiseleva, M.G., Pimenova, V.V., Eller, K.I. (2003). Optimization of conditions for the HPLC determination of synthetic dyes in food. *J. Anal. Chem.*, 58(7), 685–690. <https://doi.org/10.1023/A:1024716322120>
- [3] Chmylenko, F.O., Minayeva, N.P., Sandomyrs'kyu, O.V., Sidorova, L.P. (2008). [Identification of dyes in beverages by high-performance liquid chromatography]. *Kharchova promyslovist'*, (7), 17–19 (in Ukrainian).
- [4] Chmilenko, F.A., Sidorova, L.P., Minaeva, Y.A., Shkurovskaya, K.V. (2014). [Extraction-chromatographic determination of the content of synthetic dyes in food]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 45–49 (in Ukrainian).
- [5] Minaeva, N.P., Sandomirskii, A.V., Sidorova, L.P., Chmilenko, F.A. (2009). Speedy technique of chromatographic determination of toxic metals in drinking water. *J. Water Chem. Technol.* 31(5), 305–309.
- [6] Bevziuk K. , Chebotarev, A , Koicheva, A , Snigur. D. (2018). Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatsh. Chem.* 149(12), 2153–2160. <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-018->

- 2301-0
- [7] Jampasa, S., Siangproh, W., Duangmal, K., Chailapakul, O. (2016) Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages *Talanta*. 160., 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.011>
- [8] Bibik, O.V., Stets, N.V., Boyko Ye.S. (2003). [Study of the possibility of determining dyes in drinks by capillary electrophoresis with photometric detection]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (6), 9–11 (in Ukrainian).
- [9] Ni, Y., Ming, Q., Kokot, S. (2001). Simultaneous spectrophotometric determination of ternary mixtures of tartrazine, sunset yellow, and Ponceau 4R by H-point standard addition method. *Anal. Lett.* 34(14), 2585–2596. <https://doi.org/10.1081/AL-100107537>
- [10] Sidorova, L. P., Vishnikin, A. B., Voloboy, A. O. (2019). Simultaneous spectrophotometric determination of food dyes in binary mixtures by H-point standard addition method. *J. Chem. Technologies* 27(2), C. 276–284. <https://doi.org/10.15421/081928>
- [11] Shestopalova, N. B., Silaev, D.V., Fomina Yu.A. Rusanova T.Yu.(2019). [Determination of synthetic food dyes E110 and E124 in the joint presence of Fierordt and derivative spectrophotometry]. *Zhurnal Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya Khimiya. Biologiya. Ekologiya*, 19(3), 257–267 (in Russian).
- [12] Bozdoğan, A., Üstun Özgür, M., Koyuncu, I. (2000). Simultaneous determination of sunset yellow and ponceau 4R in gelatin powder by derivative spectrophotometry and partial least-squares multivariate spectrophotometric calibration. *Anal. Lett.* 33(14), 2975–2982. <https://doi.org/10.1080/00032710008543235>
- [13] Üstun Özgür, M., Alpdoğan, G., Koyuncu, I. (2002). Zero-crossing derivative spectrophotometric determination of mixtures of sunset yellow and erythrosine in pure form and in tablets. *Anal. Lett.* 35(4), 721–732. <https://doi.org/10.1081/AL-120003172>
- [14] Al-Shwaiyat, M. E. A., Denisenko, T. A., Miekh, Yu. V., Vishnikin, A. B., Bazel, Ya. R. (2017). Simultaneous kinetic determination of ascorbic acid and analgin in pharmaceuticals by H-point standard addition method. *Bulletin of Dnipropetrovsk university. Series Chemistry* 25(2), 93–102. <https://doi.org/10.15421/081713>
- [15] Sydorova, L. , Bokhan, Yu., Kormosh, Zh., Plonsak, P., Pavlenko Yu. (2020) Simultaneous determination of the content of synthetic dyes E110 and E124 in the mixture. *Forensic Bulletin* 33(1), C.81–93.
- [16] Osman, E. E. A. (2018). Analytical investigation of different mathematical approaches utilizing manipulation of ratio spectra. *Spectrochim. Acta A* 188, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.024>
- [17] Zaazaa, H. E., Elzanfaly, E. S., Soudi, A. T., Salem, M. Y. (2015). Application of the ratio difference spectrophotometry to the determination of ibuprofen and famotidine in their combined dosage form; Comparison with previously published spectrophotometric methods. *Spectrochim. Acta A* 143, 251–255. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.050>
- [18] Vishnikin, A.B., Miekh, Yu. V., Bazel, Ya. R., Al-Shwaiyat, M. E. A., Petrushina, G.O. (2019). Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of ascorbic acid and cysteine with an optical probe by mean centering of Ratio Kinetic Profiles method. *Methods Objects Chem. Anal.* 14(3), 163–170. <https://doi.org/10.17721/moca.2019.163-170>
- [19] Vishnikin, A., Miekh, Yu., Denisenko, T., Bazel, Ya., Andruch, V. (2018). Use of sequential injection analysis with lab-at-valve and optical probe for simultaneous spectrophotometric determination of ascorbic acid and cysteine by mean centering of ratio kinetic profiles. *Talanta* 188, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.056>
- [20] Elzanfaly, E. S., Saad, A. S., Abd-Elaleem A.-E. B. (2012). A smart simple spectrophotometric method for simultaneous determination of binary mixtures. *J. Pharm. Anal.* 2(5), 382–285. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2012.04.004>
- [21] Lotfy, H. M., Saleh, S. S., Hassan, N. Y., Elgizawy, S. M. (2012). A comparative study of the novel ratio difference method versus conventional spectrophotometric techniques for the analysis of binary mixture with overlapped spectra. *Amer. J. Anal. Chem.* 3, 761–769. <https://doi.org/10.4236/ajac.2012.311101>
- [22] Elzanfaly, E. S., Saad, A. S., Abd-Elaleem A.-E. B. (2012). Simultaneous determination of retinoic acid and hydroquinone in skin ointment using spectrophotometric technique (ratio difference method). *Saudi Pharm. J.* 20, 249–253. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2012.03.004>
- [23] Lotfy, H. M., Hagazy, M. A.-M. (2012). Comparative study of novel spectrophotometric methods manipulating ratio spectra: An application on pharmaceutical ternary mixture of omeprazole, tinidazole and clarithromycin. *Spectrochim Acta A* 96, 259–270. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.095>
- [24] Elzanfaly, E. S., Saad, A. S., Abd-Elaleem A.-E. B. (2012). Combining the isoabsorptive point in the ratio spectrum and the smart ratio difference methods for a single step determination of compounds with overlapped spectra. *Spectrochim. Acta A* 95, 188–192. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.096>
- [25] Al-Shwaiyat, M.K.E.A., Miekh, Y.V., Denisenko, T.A., Vishnikin, A.B., Andruch, V., Bazel, Ya.R. (2018). Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 149, 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.006>