

Министерство Образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Твердоконтактные сенсоры для определения пищевого красителя E102
в напитках**
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 411 группы

Направления 04.03.01 Химия

Институт Химии

Черняк Александры Михайловны

Научный руководитель

Засл. деятель науки РФ
д.х.н., профессор

подпись, дата

Р.К. Чернова

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

подпись, дата

Т.Ю. Русанова

Саратов 2016 год

Введение

В настоящее время качеству продуктов питания мировое сообщество уделяет серьезное внимание, о чем свидетельствуют издания специальных журналов: «Food Chemistry», «Пищевая промышленность» и др., а также регулярное проведение конференций.

Синтетические пищевые красители (СПК.) нашли широкое применение в технологии производства самых разных продуктов питания для придания им ценных потребительских свойств.

В настоящей работе исследуется один из наиболее часто применяемых пищевых красителей 5-Окси-1-(п-сульфофенил)-4-[(п-сульфофенил)-азо]-пиразол-3-карбоновой кислоты тринатриевая соль (E102, тартразин).

Наряду с положительными характеристиками, тартразин может оказывать и негативное влияние на здоровье человека: он способен вызывать онкологические заболевания, генетическую патологию и др. заболевания в зависимости от потребляемого количества.

В связи с этим, содержание тартразина в продуктах питания нормируется и подлежит контролю. Допустимая суточная доза тартразина для взрослых составляет 450 мг, для детей- 150 мг. Ввиду того, что содержание тартразина может в ряде случаев превышать допустимый уровень, необходим его мониторинг в часто употребляемых продуктах питания.

Для контроля содержания E102 применяют различные аналитические методы: УФ/Видимая-спектрофотометрия; ВЭЖХ; капиллярный электрофорез; вольтамперометрия. Однако, эти методы требуют пробоподготовки, что удлиняет время анализа. Кроме того, их нельзя легко автоматизировать. В связи с этим существует необходимость разработки селективных, доступных, простых методов определения этого аналита. Потенциометрические сенсоры удовлетворяют таким требованиям. В настоящее время известны единичные работы в этом направлении. Промышленное производство сенсоров на тартразин и другие СПК отсутствует.

Цель работы - разработка доступного, эффективного сенсора для мониторинга пищевых продуктов на содержание тартразина.

Для достижения поставленной цели надо было решить следующие **задачи**:

1. Получить и установить состав электрохимически-активных ионофоров-ионных ассоциатов на основе тартразина (ТР) с катионами цетилпиридиния (ЦП) и цетилтриметиламмония (ЦТА).

2. Рассчитать произведение растворимости (K_s) ионного ассоциата ТР(ЦП)₂.

3. Изготовить поливинилхлоридные мембраны на основе полученных ионных ассоциатов.

4. Создать твердоконтактные ион-селективные электроды на пищевой краситель Е102 методом многослойной «покрытой проволоки» и «закрепленной мембраны», изучить их электроаналитические характеристики.

5. Рассчитать коэффициенты селективности для твердоконтактного электрода с ионофором ТР(ЦТА)₂.

6. Провести апробацию работы полученного сенсора на реальном напитке «Mountain Dew», содержащем краситель Е102.

7. Оценить правильность полученного результата путем определения тартразина в этом же напитке другим (спектрофотометрическим) методом.

Материалы исследования. Дибутилфталат (пластификатор); циклогексанон (растворитель); поливинилхлорид (инертная матрица). Ионофоры (ассоциаты ТР(ЦП)₂ и ТР(ЦТА)₂. Пластифицированные мембраны. Установка для потенциометрического титрования. Твердоконтактные сенсоры (3сенсора) получены методом многослойной «покрытой проволоки», 1 сенсор получен методом «закрепленной мембраны». Безалкогольный напиток «Mountain Dew».

Описание структуры. Квалификационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка, состоящего из 28 наименований, приложения, включающего 1 таблицу.

Работа изложена на 61 странице текста, включает 40 рисунков и 10 таблиц.

Первая глава содержит обзор литературы (28 источников), посвященных электрохимическим методам определения пищевых красителей.

Вторая глава содержит описание реагентов, аппаратуры и методик приготовления растворов.

Третья глава посвящена получению и электроаналитическим характеристикам сенсоров на пищевой краситель E102 методом многослойной «покрытой проволоки».

Четвертая глава содержит описание получения и электроаналитических характеристик ИСЭ с мембраной, закрепленной на графитовом электронном проводнике.

Пятая глава посвящена определению концентрации тартразина в напитке «Mountain Dew».

Основное содержание работы

Химический сенсор содержит две основные части: блок, где происходит химическая реакция и преобразователь (трансдюсер). В результате химической реакции наблюдается аналитический сигнал - изменение электрического потенциала. Трансдюсер преобразует величину сигнала в данные о количестве аналита.

Обычные ИСЭ с полимерной мембраной имеют внутренний раствор сравнения, а в качестве элемента сравнения зачастую используют хлоридсеребряный электрод. Внутренний раствор содержит определяемый ион и хлорид-ион, для обеспечения постоянства потенциала. Эти электроды хорошо работают, однако появились тенденции к усовершенствованию конструкций ИСЭ, так как жидкоконтактные сенсоры обладают такими недостатками как: невозможность миниатюризации, постоянная необходимость обеспечивать постоянный контакт внутреннего раствора с внутренней поверхности мембраны, то есть электродом можно пользоваться только в вертикальном положении. Поэтому замена жидких внутренних растворов ИСЭ на твердый

контакт между токоотводом и мембраной дает ряд преимуществ: возможность использования электрода в любой пространственной ориентации, возможность создания микроэлектродов, удобство эксплуатации. Конструкции жидко- и твердо- контактных электродов представлены на рисунке 1.

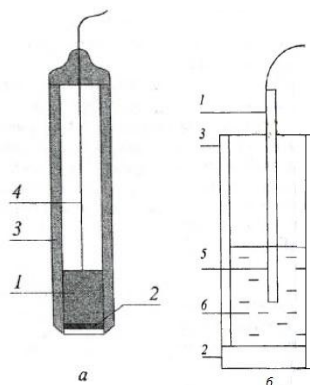


Рис. 1. Конструкция твердоконтактных и жидкоконтактных электродов: 1) электронный проводник: графит; 2) селективная мембрана; 3) ПВХ трубка; 4) металлический токоотвод (медная проволока); 5) внутренний электрод сравнения; 6) внутренний раствор сравнения.

При создании сенсора на пищевой краситель E102 мы исходили из того, что тартразин образует в водном растворе двухзарядный ион $(\text{TP})^{2-}$, способный к образованию гидрофобного ионного ассоциата с катионом цетилпиридиния $(\text{ЦП})^+$, который может быть ионофором при конструировании чувствительной к тартразину мембраны.

Мембранный потенциал на границе раздела мембрана - исследуемый раствор (рис. 2) возникает в результате ионообменного процесса и описывается уравнением Нернста:

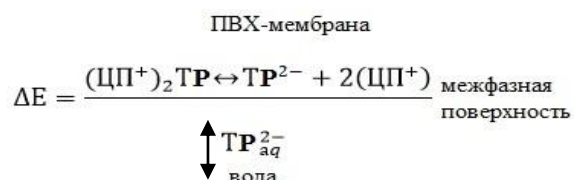


Рис. 2. Формирование межфазного потенциала для системы тартразин - ион/ионообменная мембрана.

Полученный ион-селективный электрод на E102 относится к потенциометрическим сенсорам. В этом сенсоре используется явление образования электрического потенциала на поверхности мембраны, помещенной в раствор, содержащий ионы, способные обмениваться с поверхностью мембраны (рис. 2). Такими ионами в нашем случае являются ионы TP^{2-} . В результате происходит разделение зарядов TP^{2-} по обе стороны мембраны, что приводит к появлению разности электрических потенциалов. Значение этой разности будет зависеть от того, сколько ионов TP^{2-} перераспределяется относительно поверхности раздела мембрана/раствор, что определяется концентрацией ионов TP^{2-} в растворе.

В настоящей работе нами получены полимерные поливинилхлоридные мембраны с иммобилизованными ионофорами тартразина с катионами цетилпиридиния и цетилтрииметиламмония.

Получение ионофора: ассоциата тартразина с катионом цетилпиридиния. Для приготовления исходных 0,01 М растворов реагентов взвешивали 0,1336г красителя E102 и 0,0895г ЦПХ. Затем в одну мерную колбу вместимостью 25 мл помещали навеску красителя, в другую мерную колбу вместимостью 25 мл помещали навеску ЦПХ. Растворы в обеих колбах доводили дистиллированной водой до метки. Далее помещали в пробирку вместимостью 15 мл 5 мл приготовленного раствора E102 и 1 мл раствора ЦПХ. Наблюдали образование крупного, желтого хлопьевидного осадка. Затем осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, фильтровали для отделения полученного осадка от отделившегося в процессе центрифугирования маточного раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение недели до постоянной массы.

Определение молярного соотношения компонентов в ионном ассоциате тартразина с катионом цетилтриметиламмония проводили при помощи фотометрического титрования. Зависимость оптической плотности от молярного соотношения компонентов в ассоциате представлена на рисунке 3.

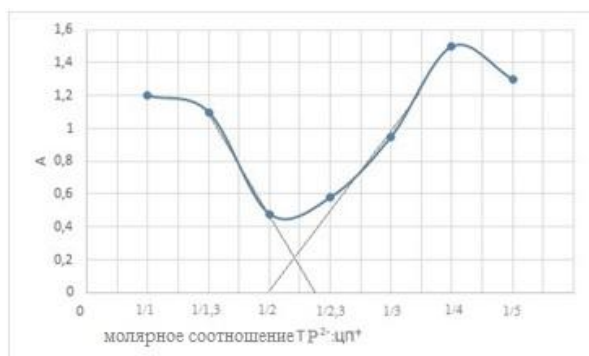


Рис. 3. Данные фотометрического определения состава ассоциата.

Для уточнения молярного соотношения компонентов в ассоциате проводили потенциметрическое титрование растворов тартразина ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) растворами хлорида цетилпиридиния ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) с индикаторным электродом, специфическим для ЦПХ. Кривая титрования приведена на рисунке 4.

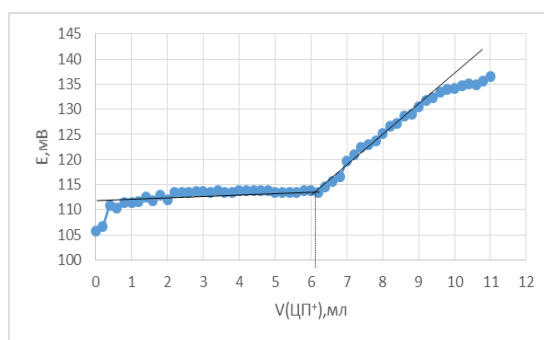


Рис. 4. Кривая потенциметрического титрования 3 мл раствора тартразина раствором ЦПХ ($C=10^{-3} \text{M}$).

Рисунок 4 свидетельствует о молярном соотношении ТР:ЦП, как 1:2, что подтверждает полученные ранее результаты фотометрического титрования.

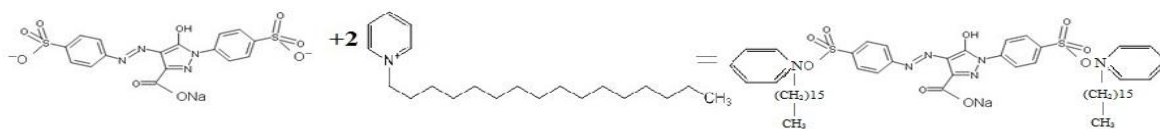


Рис. 5. Схема образования ионного ассоциата тартразина с катионом ЦП⁺.

Произведение растворимости ионного ассоциата рассчитывали по формуле:

$$K_s = 10^{\frac{E-E_0}{S}} \cdot \frac{C(V_2 - V_{к.т.т.})}{V_1 + V_2}, \text{ где}$$

E – значение потенциала, найденное по кривой титрования после к.т.т., мВ; ($E=113,5$ мВ)

E_0 – начальная величина потенциала при $V_{\text{титр.}} = 0$, мВ, ($E_0=105,8$ мВ);

S - угловой коэффициент электродной функции, мВ/рС, ($S = 19,12$ мВ/рС; рис.8.);

C – концентрация раствора титранта, М, ($C=10^{-3}$ М);

V_1 – объем раствора тартразина, взятого для титрования, мл, ($V_1 = 3$ мл);

V_2 – объем титранта после к.т.т., ($V_2=4,8$ мл);

$V_{\text{к.т.т.}}$ – объем титранта в к.т.т., мл ($V_{\text{к.т.т.}}=6,2$ мл).

$$K_s = 10^{\frac{113,5-105,8}{21,69}} \cdot \frac{10^{-3}(4,8 - 6,2)}{3 + 4,8} = 9,05 * 10^{-4}$$

Получение ионофора на основе E102 и катиона цетилтриметиламмония.

Для приготовления исходных 0,01 М реактантов взвешивали 0,1336 г E102 и ЦТАБ 0,0911 г. Затем в одну мерную колбу вместимостью 25 мл помещали навеску красителя, в другую мерную колбу вместимостью 25 мл помещали навеску ЦТАБ. Растворы в обеих колбах доводили дистиллированной водой до метки. Далее помещали в пробирку вместимостью 15 мл 8 мл раствора E102 и 4 мл раствора ЦТАБ. Наблюдали образование крупного, желтого хлопьевидного осадка. Осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение недели. Молярное соотношение компонентов в ионном ассоциате ТР с ЦТА, составило 1:2

Были получены три электрода методом многослойной «покрытой проволоки» с ионофором ТР(ЦП)₂, при этом состав ПВХ-мембраны варьировался. Один электрод получен методом «закрепленной мембраны» на основе ионофора ТР(ЦТА)₂. Электроаналитические характеристики определяли для всех четырех электродов.(таблица 1)

Таблица 1. Сравнительная характеристика электроаналитических параметров электродов

Электроаналитическая характеристика	1 ИСЭ (5ЦГ:5ДФ, 5 слоев в покрытии)	2 ИСЭ (2,5ЦГ:5ДФ, 8 слоев в покрытии)	3 ИСЭ (5ЦГ:0,6ДФ, 5 слоев в покрытии)	4 ИСЭ (5ЦГ:12 капель ДФ)
Линейность Электродной функции	$10^{-1}-10^{-5}$ М	$10^{-1}-10^{-5}$ М	$10^{-1}-10^{-5}$ М	$10^{-1}-10^{-5}$ М
Угловой коэффициент	11,39 мВ	10,88 мВ	19,12 мВ	29,71 мВ
Максимальное значение потенциала	140 мВ	215 мВ	220 мВ	245,4 мВ
Время отклика	3,5 минуты	3,5 минуты	3,5 минуты	3 минуты
Дрейф потенциала	4±3мВ/сутки	5±3мВ/сутки	3±1мВ/сутки	4±2 мВ/сутки
Срок службы электрода	2 недели	1,5 недели	3 недели	4 недели

Из таблицы 1 следует, что лучшие электроаналитические характеристики были получены с электродом, имеющим закрепленную пластифицированную мембрану. Электроды 1 и 2 показали низкие значения электрохимических характеристик, что можно связать с составом их мембран, в которых соотношение циклогексанона к дибутилфталату составило 1:1 и 1:2, соответственно.

Определение коэффициентов селективности 4-го электрода на тартразин. Выбор мешающих ионов определялся их наличием в напитке, который анализировался с помощью указанного электрода и возможным присутствием их в других продуктах питания.

Определения проводили по методу бионных потенциалов. Измерялся потенциал в растворах тартразина, а также в растворах мешающих ионов с переменной концентрацией. На одном графике строили зависимость ЭДС от активности каждого из ионов в растворе. Значения $K_{A/B}$ вычисляли по формуле:

Значение $K_{A/B}$ вычислялось по формуле:

$$K_{A/B} = 10^{\frac{(E_1 - E_2)nF}{2,3RT}}$$

, где R- универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T-абсолютная температура, равная 298К; F -постоянная Фарадея, равная 96485,35 Кл·моль⁻¹; n - число электронов, участвующих в процессе.

Таблица 2. Коэффициенты селективности электрода на тартразин к мешающим ионам.

Мешающий ион	$E_1, \text{мВ}$	$E_2, \text{мВ}$	Коэффициенты селективности $K_{A/B}$
Сахароза	54,7	183,2	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Глюкоза	82,7	183,2	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Лактоза	49,8	183,2	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Ацетат-ион	12,6	183,2	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Хлорид-ион	86,9	183,2	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Нитрат-ион	60,7	183,2	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Сульфат-ион	55,3	183,2	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Карбонат-ион	54,8	183,2	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Синий блестящий	138,8	183,2	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Бриллиантовый зеленый	110	183,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Кристаллический фиолетовый	48,9	183,2	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Метиленовый синий	100,7	183,2	$7,8 \cdot 10^{-3}$

Из таблицы видно, что к таким углеводам, как лактоза, глюкоза и сахароза ион-селективный электрод на тартразин не чувствителен и данные ионы не являются мешающими при определении тартразина в напитках при помощи ион-селективного электрода.

Также сенсор не чувствителен к неорганическим анионам и ацетат-иону. Наибольшее влияние при определении тартразина оказывают красители, особенно синий блестящий, так как имеет схожее строение с тартразином.

Определение концентрации тартразина в напитке «Mountain Dew».

Для определения содержания тартразина в напитке применяли созданный электрод с ионофором $\text{TP}(\text{ЦТА})_2$. Определение концентрации тартразина проводили методом градуировочного графика.

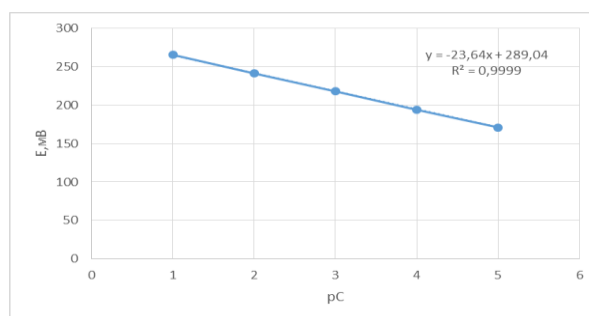


Рис. 6. График зависимости потенциала электрода от концентрации тартразина.

Содержание красителя в напитке определялось по предварительно построенному градуировочному графику и составило 3,9 мг/л.

Оценка правильности определения тартразина в напитке методом мицеллярно-экстракционной фотометрии. Для проверки правильности найденного с помощью полученного сенсора содержания тартразина в напитке «Mountain Dew» был применен фотометрический метод анализа с предварительной мицеллярной экстракцией тартразина из аликвоты напитка.

Содержание тартразина в мицеллярной фазе определяли по предварительно построенному градуировочному графику.

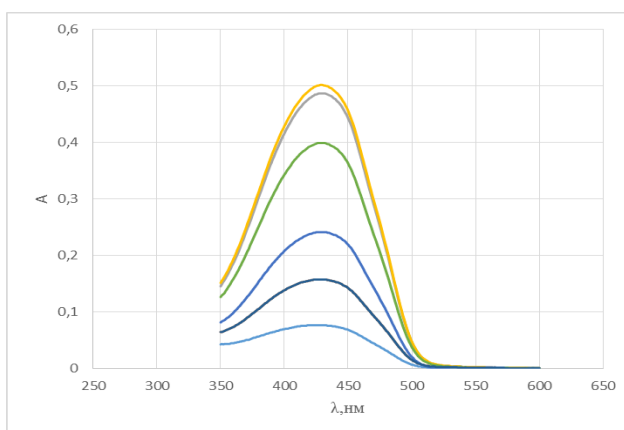


Рис. 7. Электронный спектр поглощения красителя E102.

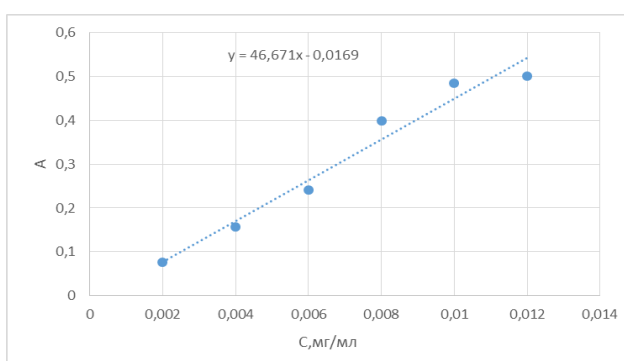


Рис. 8. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации тартразина.

Определенное по градуировочному графику содержание тартразина в напитке составило 3,7 мг/л, с электродом на E102 получено значение 3,9 мг/л.

Погрешность между полученными результатами составила 5%.

Заключение

1. Получены и исследованы в качестве ионофоров 2 ионных ассоциата тартразина с катионами цетилпиридиния и цетилтриметиламмония. Установлены молярные соотношения компонентов ТР: ЦП (ЦТА) =1:2.

2. На основании результатов потенциометрического титрования тартразина раствором цетилпиридиния хлорида с ЦП-селективным электродом рассчитано значение ПР (K_s) ассоциата ТР(ЦП)₂ = $9,05 \cdot 10^{-4}$.

3. Методом «закрепленной мембраны» на графитовом токоотводе с ионофором ТР(ЦТА)₂ и методом многослойной «покрытой проволоки» с ионофором ТР(ЦП)₂ получено четыре сенсора и исследованы их электроаналитические характеристики. Лучшие результаты получены для сенсора с ионофором ТР(ЦТА)₂: угловой коэффициент – 29,71 мВ, максимальное значение потенциала - 245,4 мВ, время отклика - 3 минуты, срок службы электрода – 4 недели.

4. Методом бионных потенциалов исследована селективность сенсора с ионофором ТР(ЦТА)₂. Рассчитаны коэффициенты селективности, составившие для: сахарозы- $4,5 \cdot 10^{-5}$, глюкозы- $4,0 \cdot 10^{-4}$, лактозы- $3,1 \cdot 10^{-5}$, синего блестящего- $3,2 \cdot 10^{-2}$, бриллиантового зеленого- $5,4 \cdot 10^{-3}$, кристаллического фиолетового- $2,9 \cdot 10^{-5}$, метиленового синего- $7,8 \cdot 10^{-3}$; анионов: ацетата- $3,8 \cdot 10^{-6}$, хлорида- $5,6 \cdot 10^{-4}$, нитрата- $8,5 \cdot 10^{-4}$, сульфата- $2,9 \cdot 10^{-5}$, карбоната- $3,9 \cdot 10^{-4}$.

5. Сенсор на тартразин с ионофором ТР(ЦТА)₂ применен для экспрессного определения тартразина в напитке «Mountain Dew». Содержание красителя в напитке составило 3,9 мг/л.

6. Правильность результата потенциометрического определения тартразина в напитке «Mountain Dew» подтверждена спектрофотометрически с предварительным извлечением тартразина методом мицеллярной экстракции. Получены значения: 3,9 мг/л - потенциометрически, 3,7 мг/л - спектрофотометрически. Погрешность определения составила 5%.