

Определение синтетических красителей E102, E10, E122 и E124 в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами

С.А. Хальзова, Д.А. Кривоносова, *А.Н. Зяблов, О.В. Дуванова

Воронежский государственный университет, Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская пл., 1

*Адрес для переписки: Александр Николаевич Зяблов, E-mail: alex-n-z@yandex.ru

Поступила в редакцию 27 марта 2017 г., после исправления – 25 апреля 2017 г.

Предложен способ определения синтетических красителей (тартразин E102, желтый «солнечный закат» E110, азорубин E122, понсо 4R E124) в безалкогольных напитках с помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО). Предел обнаружения составил 0.02-0.2 мг/дм³. В качестве прекурсора при синтезе ПМО использовали полиимид ПМ. Проведено сравнение значений импринтинг-фактора и коэффициентов селективности полученных полимеров с молекулярными отпечатками синтетических красителей. Изучена избирательность модифицированных сенсоров к молекулам-шаблонам в модельных и бинарных смесях синтетических красителей, при этом сенсор с молекулярным отпечатком наиболее чувствителен к тому красителю, который был шаблоном при получении селективного покрытия. Методом добавок установлено отсутствие влияния матрицы объекта (красителя) на величину аналитического сигнала сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками. Проведено сравнение результатов определения синтетических красителей пьезоэлектрическими сенсорами на основе ПМО со стандартными методиками (спектрофотометрия и тонкослойная хроматография), показано, что разность результатов определения не превышает 10 %. По своим метрологическим характеристикам методика определения синтетических красителей пьезоэлектрическими сенсорами с ПМО удовлетворительно согласуется с методом спектрофотометрии.

Ключевые слова: синтетические красители, модифицированные пьезосенсоры, полимеры с молекулярными отпечатками, коэффициент селективности, импринтинг-фактор.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 2, pp. 85-92

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.2.006

Determination of E102, E110, E122, E124 synthetic dyes in soft drinks by modified piezosensors

S.A. Khalzova, D.A. Krivonosova, *A.N. Zyablov, O.V. Duvanova

Voronezh State University, Universitetskaya square, 1, Voronezh, 394018, Russia Federation

*Corresponding author: Aleksandr N. Zyablov, E-mail: alex-n-z@yandex.ru

Submitted 27 March 2017, received in revised form 25 April 2017

A method for the determination of synthetic dyes (tartrazine E102, yellow “solar sunset” E110, azorubin E122, ponso 4R E124) in soft drinks using piezoelectric sensors based on the molecularly imprinted polymers (MIP) is proposed. The values of the imprinting factor and the coefficients of selectivity of the obtained molecularly imprinted polymers of synthetic dyes are compared. The selectivity of the modified sensors to template molecules in the model and binary mixtures of synthetic dyes has been studied. It was shown that a sensor with the molecular imprint is the most sensitive to the dye that was the template for obtaining the selective coating. The additive method showed the absence of the “matrix” influence of the object (dye) on the value of the analytical signal of the sensors based on the polymers with molecular prints. The results of the determination of synthetic dyes by piezoelectric sensors with the standard techniques (spectrophotometry and thin-layer chromatography) were compared; it was shown that the difference in the determination results

does not exceed 10%. According to its metrological characteristics, the method for determining synthetic dyes by piezoelectric sensors with MIP is in satisfactory agreement with the method of spectrophotometry.

Keywords: synthetic dyes, modified piezosensor, molecularly imprinted polymers, the coefficient of selectivity, the imprinting factor.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все более пристальное внимание уделяется определению синтетических красителей, которые широко используют для обеспечения цвета пищевых продуктов. Необходимость контроля содержания этих добавок связана с их негативным влиянием на организм человека, практически все они обладают разной степенью токсичности (аллергены, канцерогены, мутагены) [1, 2]. Максимально разрешенная дозировка (ПДК) синтетических пищевых красителей в индивидуальном виде или суммарно в смесях составляет 500 мг/кг, рекомендуемая дозировка в безалкогольных напитках – 10–50 мг/кг [3]. Для определения красителей в жидких средах используют различные методы анализа: хроматографические [4, 5], спектральные [6], электрохимические [7]. Все эти методы имеют ряд существенных недостатков: достаточно сложная пробоподготовка, дорогостоящее и громоздкое оборудование, длительность проведения анализа. Они не являются универсальными для всего спектра пищевых синтетических красителей, так как различают от 4 до 10 красителей. В связи с этим актуальным является разработка простых экспрессных методик установления их содержания. Одним из таких вариантов является применение пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками (ПМО) [8-11]. Они занимают наиболее конкурирующее место среди вышеперечисленных методов анализа синтетических красителей, благодаря простой пробоподготовке или отсутствию ее вообще, высокой селективности, широкому диапазону определяемых концентраций, сокращению времени анализа.

В качестве функционального слоя при модификации сенсоров применяют полиамидокислоту, которая является одним из важных составляющих при синтезе полиимидов, используемых в качестве пленок, волокон в разнообразных отраслях промышленности. Продукт термической имидизации полиамидокислоты обладает жесткой прочной структурой, оптимальным гидрофобно-гидрофильным балансом, высокой термической устойчивостью и селективностью к однозарядным катионам [8, 11].

Целью работы было установление содержания красителей E102, E110, E122 и E124 в безалкогольных напитках сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками на основе полиимидов, сравнение результатов со стандартными методиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пьезоэлектрические сенсоры АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц. Установка для определения красителей состояла из: частотометра АКТАКОМ-АСН-8322, подключенного к компьютеру, портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора [9].

Фотометрическое определение красителей в водных растворах выполняли на спектрофотометре ПЭ-5300В («ПромЭкоЛаб», г. Санкт-Петербург). Прибор построен по однолучевой схеме. Источник излучения – галогеновая лампа. Детектор – кремниевый диод. Спектральный диапазон: 325-1000 нм. Погрешность установки длины волны, не более ± 2 нм. Пределы абсолютной погрешности при измерении спектральных коэффициентов направленного пропускания не более ± 0.5 % T .

Для хроматографического определения красителей в водных средах применяли пластины «силикагель СТХ-1ВЭ». В качестве элюента использовали: бутанол-этилацетат-ледяная уксусная кислота-вода в соотношении 5 : 3 : 3 : 3. После хроматографирования пластинки высушивали и сканировали на планшетном сканере в формате jpeg. Полученные изображения обрабатывали с помощью компьютерной программы «ТСХ-менеджер». Принцип обработки графических файлов данной программой аналогичен работе двухлучевого денситометра.

Полимеры с молекулярными отпечатками красителей, получали следующим образом: готовили полимеризационную смесь (1 : 1), содержащую продукт АД-9103 ТУ-6-19-283-85 (ОАО МИПП НПО «Пластик» г. Москва), который представляет собой смесь исходных мономеров 1,2,4,5-бензолтетракарбонной кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и водно-спиртовой раствор красителей с концентрацией 1.0 г/дм³. Затем микрошпателем наносили ее на поверхность электрода пьезосенсора и проводили термоимидизацию при температуре $t = 80^\circ\text{C}$ в течении 1 часа, затем при $t = 180^\circ\text{C}$ 30 минут. Далее пьезосенсоры охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 часа в дистиллированную воду для удаления шаблона. Методика получения полимеров с молекулярными отпечатками является универсальной и приведена в работе [12]. При синтезе ПМО комплексы мономеров с шаблонами красителей фиксируются в определенных позициях жесткой полимерной матрицы. Удаление шаблона из матрицы приводит к появлению в полимере полостей (молекулярных отпечатков), элементарных шаблонов по размеру, форме и распо-

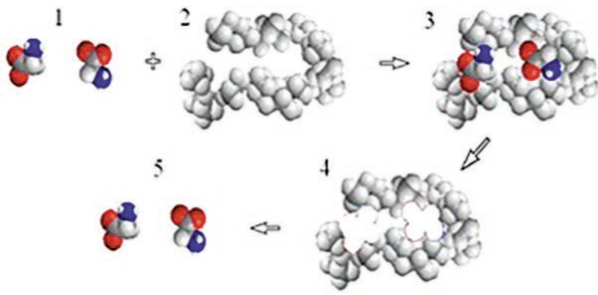


Рис. Схема синтеза полимеров с молекулярными отпечатками [13]: 1 – молекулы-шаблоны; 2 – мономер; 3 – полимер, содержащий молекулы-шаблоны; 4 – полимер, содержащий молекулярный отпечаток; 5 – молекулы-шаблоны, экстрагированные из полимера

Fig. The scheme of the synthesis of polymers with molecular prints: 1 – molecule templates; 2 – monomer; 3 – polymer containing molecule templates; 4 – polymer containing molecular imprint; 5 – molecules of templates extracted from the polymer

ложению функциональных групп. Эти участки способны к повторному специфическому взаимодействию с шаблоном или его структурным аналогом, благодаря «молекулярной памяти», заложенной в полимерной решетке. Схема синтеза полимеров с молекулярными отпечатками представлена на рисунке [13].

В качестве молекул-шаблонов использовали красители фирмы «Люмекс» (Россия) со степенью чистоты 85 %: тартазин (E102), желтый «солнечный закат» (E110), азорубин (E 122), понсо 4R (E124).

Одновременно с ПМО, но в отсутствие молекулы-шаблона, получали полимер сравнения (ПС_{пм}) – полиимид ПМ.

Были получены сенсоры на основе ПМО: ПМО_{E102}, ПМО_{E110}, ПМО_{E122}, ПМО_{E124}, а также сенсор, модифицированный полимером сравнения.

Для построения градуировочной зависимости готовили стандартные растворы выбранных красителей в диапазоне концентраций 1.0-100.0 мг/дм³ растворением точной навески в дистиллированной воде с последовательным разбавлением. Бинарный раствор содержал смесь красителей E102 и E110 с концентрациями 100.0 и 50.0 мг/дм³ соответственно, которые готовили из сухого красителя. Взвешивали 115 ± 1 мг красителя E102 и 58 ± 1 мг красителя E110, смешивали и растворяли в мерной колбе на 1 дм³.

В качестве объектов исследования были выбраны: безалкогольный негазированный напиток «Фрутмотив» со вкусом вишни (производство ОАО «Компания Росинка»), «Добрый – Палпи» со вкусом апельсина (производство ЗАО «Мултон»), апельсиновый нектар «Любимый» (производство ОАО «ВДБ Напитки»), «Фанта» (производство ООО «Кока-Кола Эйчбиси Евразия»).

Измерение модельных растворов проводили на установке, показанной в работе [14], переходя от разбавленных растворов, к более концентрированным.

После эксперимента сенсор промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 50 °С в течение 1 часа, для возвращения частоты колебания пьезоэлектрического сенсора к исходным значениям.

Относительный сдвиг частоты Δf вычисляли по уравнению:

$$\Delta f = f_1 - f_2, \quad (1)$$

где f_1 – частота колебаний сенсора с дистиллированной водой, кГц; f_2 – частота колебаний сенсора с анализируемым раствором, кГц.

Способность сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками красителей распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{\Delta f_{ПМО}}{\Delta f_{ПС}}, \quad (2)$$

где $\Delta f_{ПМО}$ – сигнал пьезосенсора на основе ПМО, Гц; $\Delta f_{ПС}$ – сигнал пьезосенсора на основе полимера сравнения, Гц.

Коэффициент селективности k определяемого красителя к родственным соединениям рассчитывали как

$$k = \frac{S_{КРАСИТ.}}{S_{ОПР.КРАСИТ.}}, \quad (3)$$

где $S_{КРАСИТ.}$ – коэффициент чувствительности ПМО к постороннему красителю; $S_{ОПР.КРАСИТ.}$ – коэффициент чувствительности ПМО к определяемому красителю. Чувствительность сенсоров рассчитывали как отношение разностной частоты колебаний сенсора к концентрации определяемого компонента [15].

Для оценки влияния «матрицы» объекта (красителя) на величину аналитического сигнала применяли метод добавок [16]. Добавку рассчитывали в зависимости от концентрации красителя (50-100 %) [17]. Неизвестную концентрацию определяемого красителя рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{\Delta f_x \cdot V_{доб} \cdot C_{доб}}{\Delta f_{x+доб} \cdot V_{доб} + (\Delta f_{x+доб} - \Delta f_x) \cdot V}, \quad (4)$$

где Δf_x , $\Delta f_{x+доб}$ – разностная частота колебаний сенсора при контакте с анализируемым раствором и анализируемым раствором с известной добавкой определяемого красителя соответственно; $V_{доб}$, $C_{доб}$ – соответственно объем и концентрация добавленного раствора определяемого красителя; V – объем анализируемого раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы установлено, что с увеличением концентрации красителей в растворе происходит уменьшение аналитического сигнала сенсора. В этом случае наблюдаются линейные градуировочные графики с высоким коэффициентом детерминации. Градуировочный график для ПМО_{E102} опи-

Таблица 1

Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе ПМО

Table 1

The imprinting factor and the selectivity of sensors based on MIP

Анализируемое вещество	IF	k	IF	k	
	Сенсор на основе ПМО _{E102}		Сенсор на основе ПМО _{E110}		
E102	3.6	1.0	0.1	0.2	
E110	0.1	0.2	4.0	1.0	
		Сенсор на основе ПМО _{E122}		Сенсор на основе ПМО _{E124}	
E122	4.3	1.0	0.2	0.1	
E124	0.1	0.01	3.0	1.0	

Таблица 2

Метрологические характеристики определения синтетических красителей модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

Table 2

The metrological characteristics of the determination of synthetic dyes modified by piezoelectric sensors

Сенсор	Аналит	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	C _{min} , мг/дм ³	S _r , %
ПМО _{E102}	E102	0.2 – 100.0	0.07	4.2
ПМО _{E110}	E110	0.3 – 100.0	0.09	6.5
ПМО _{E122}	E122	0.5 – 100.0	0.20	3.4
ПМО _{E124}	E124	0.07 – 100.0	0.02	6.4

сывается уравнением прямой вида $\Delta f_{\text{ПМО}} = -9.233 \times c + 32.02$, $R^2 = 0.98$, для ПМО_{E110}: $\Delta f_{\text{ПМО}} = -8.536 \times c + 30.53$, $R^2 = 0.98$, для ПМО_{E122}: $\Delta f_{\text{ПМО}} = -2.109 \times c + 8.82$, $R^2 = 0.98$, для ПМО_{E124}: $\Delta f_{\text{ПМО}} = -0.096 \times c + 0.51$, $R^2 = 0.99$. При этом для сенсора, модифицированного полимером сравнения, линейной зависимости не наблюдается.

Одной из характеристик полимеров с молекулярными отпечатками является способность их распознавать целевые молекулы. Для этого были рассчитаны величины импринтинг-фактора и коэффициенты селективности (табл. 1). Как видно из табл. 1, высокие значения импринтинг-фактора

и коэффициента селективности наблюдаются при определении того красителя, который использовался в качестве шаблона при синтезе ПМО.

Метрологические характеристики для полученных сенсоров представлены в табл. 2. Диапазон определяемых концентраций 0.07-100.0 мг/дм³, предел обнаружения C_{min} красителей в растворах 0.02-0.2 мг/дм³. Относительное стандартное отклонение S_r проведенных измерений не превышает 10 %.

Для оценки избирательности ПМО-сенсора к шаблону анализировали модельные бинарные смеси красителей (табл. 3). При определении красителей в смеси установлено, что сенсор на осно-

Таблица 3

Определение красителей в смеси модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами (n = 5, P = 0.95)

Table 3

The determination of dyes in a mixture modified by piezoelectric sensors (n = 5, P = 0.95)

Сенсор на основе:	Аналит	Концентрация, мг/дм ³		S _r , %	
		Введено	Найдено		
ПМО _{E102}	Тартразин, E102	100.0	91 ± 5	4.3	
		50.0	41 ± 2	4.9	
		5.0	4.8 ± 0.2	4.2	
	Желтый «Солнечный закат», E110	50.0	–	–	
	Смесь растворов E102 и E110	E102	100.0	91 ± 4	3.4
E110		50.0	–	–	
ПМО _{E110}	Желтый «Солнечный закат», E110	100.0	92 ± 5	4.3	
		50.0	41 ± 4	7.3	
		3.0	2.5 ± 0.2	8.0	
	Тартразин, E102	100.0	–	–	
	Смесь растворов E102 и E110	E102	100.0	–	–
		E110	50.0	46 ± 3	4.7

Примечание: «–» – краситель не обнаружен.

Таблица 4

Результаты оценки статистически значимого различия при определении красителя Е102 в апельсиновом соке «Любимый» пьезосенсорным способом и методом ТСХ по критериям Фишера и Стьюдента

Table 4

The results of evaluation of statistically significant differences in the determination of E102 dye in the "Favorite" orange juice by the methods of piezosensors and by TLC according to the Fisher and Student criteria respectively

Метод определения; концентрация Е102, мг/дм ³	<i>N</i>	$S^2 \cdot 10^{-8}$	<i>F</i>	$F_{\text{табл}}$	$S_p \cdot 10^{-4}$	t_{\pm}	$t_{\text{табл}}$
ТСХ; 6.5 ± 0.8	5	3.3	1.0	6.39	1.82	3.482	2.306
Пьезосенсоры; 6.1 ± 0.4	5	3.3					

Примечания: *S* – стандартное отклонение; S_p – средневзвешенное стандартное отклонение; t_{\pm} – экспериментальное значение критерия Стьюдента [19]

Таблица 5

Результаты оценки статистически значимого различия при определении красителя Е102 в апельсиновом соке «Любимый» спектрофотометрически и пьезосенсорным способом по критериям Фишера и Стьюдента

Table 5

The results of evaluation of statistically significant differences in the determination of E102 dye in the "Favorite" orange juice by the spectrophotometric and piezosensors methods according to the Fisher and Student criteria

Метод определения; концентрация Е102, мг/дм ³	<i>N</i>	$S^2 \cdot 10^{-8}$	<i>F</i>	$F_{\text{табл}}$	$S_p \cdot 10^{-4}$	t_{\pm}	$t_{\text{табл}}$
Спектрофотометрия; 5.9 ± 0.2	5	2.3	1.43	6.39	1.67	1.894	2.306
Пьезосенсоры; 6.1 ± 0.4	5	3.3					

ве ПМО наиболее чувствителен к тому красителю, который был шаблоном при получении селективного покрытия.

Одним из этапов работы было установление статистически значимого различия между результатами определения красителя Е102 в соке апельсиновом «Любимый», полученных при помощи двух пар методик (спектрофотометрический и пьезосенсорный способ определения, тонкослойной хроматографии (ТСХ) и пьезосенсорный способ определения) с использованием критериев Фишера (*F*-тест) и Стьюдента (*t*-тест) [18] (табл. 4 и 5).

Как показано при определении красителей пьезосенсорами по *F*-тесту обнаружены сопоставимые величины стандартных отклонений ($F < F_{\text{табл}}$) и для них можно применить *t*-тест Стьюдента [19]. Полученные данные указывают на согласование результатов, полученных двумя разными методами, значимого различия в воспроизводимости нет, то есть их случайные погрешности одного порядка. При сопоставлении параметров линейности, пределов обнаружения, относительных стандартных отклонений также можно сделать вывод об удовлетворительном согласовании результатов, полученных с помощью метода спектрофотометрии и пьезосенсорами. Между результатами, полученными методом спектрофотометрии и пьезосенсорами нет статистически значимого различия (табл. 5), которое наблюдается между результатами, полученными методом ТСХ и пьезосенсорами (табл. 4, экспериментальная величина критерия Стьюдента $t_{\pm} > t_{\text{табл}}$). Из приведенных данных следует, что методика определения красителя Е102 пьезосен-

сорами в соке апельсиновом «Любимый» по сравнению со спектрофотометрией менее чувствительна, дает меньшую сходимость результатов, но из-за модифицированного покрытия существенно более селективна. Поэтому для определения красителей в безалкогольных напитках может быть рекомендована более простая и экспрессная методика определения красителей пьезосенсорами, которая по своим метрологическим характеристикам удовлетворительно согласуется с методом спектрофотометрии.

Правильность определения красителей в модельных растворах с помощью модифицированных пьезоэлектрических сенсоров проверено методом «введено – найдено» (табл. 6). Разность определения синтетических красителей пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками красителей не превышает 10 %. Проведенные исследования по определению синтетических красителей в модельных растворах сенсорами на основе ПМО красителей позволили апробировать их при анализе безалкогольных напитков.

Результаты, полученные методом добавок, представлены в табл. 7. Установлено, что состав матрицы безалкогольных напитков не влияет на величину аналитического сигнала пьезоэлектрического сенсора. В ходе работы в напитке «Фрутомотив» со вкусом вишни был обнаружен краситель азорубин (Е122), в апельсиновом соке «Любимый» – тартразин (Е102), а краситель желтый «Солнечный закат» (Е110) присутствовал в напитке «Фанта» и апельсиновом соке «Добрый - Пулпи».

Таблица 6

Определение красителей в модельных растворах методом «введено-найдено»

Table 6

The Determination of dyes in model solutions by the "introduced-found" method

Сенсор на основе:	Аналит	Концентрация, мг/дм ³		S _r , %
		Введено	Найдено	
ПМО _{E102}	E102	1.0	0.9 ± 0.1	9.0
		5.0	4.8 ± 0.2	4.2
		50.0	41 ± 2	4.9
	Сок апельсиновый «Любимый»	5.9 ± 0.2*	6.1 ± 0.4	4.8
ПМО _{E110}	E110	3.0	2.5 ± 0.2	8.0
		50.0	46 ± 4	6.5
		100.0	92 ± 5	4.3
	«Фанта»	5.0 ± 0.3*	4.5 ± 0.4	6.7
	Сок апельсиновый «Пулпи» «Добрый»	5.2 ± 0.3*	4.8 ± 0.5	8.2
ПМО _{E122}	E122	1.0	0.94 ± 0.02	2.1
		10.0	13 ± 1	7.2
		100.0	101 ± 1	0.9
	Напиток «Фрутмотив»	28 ± 2*	29 ± 2	4.4
ПМО _{E124}	E124	45.0	41 ± 5	8.9
		15.0	14 ± 1	6.7
		60.0	65 ± 7	8.3

Примечание: * – концентрация красителя определена спектрофотометрически.

Таблица 7

Определение синтетических красителей в модельных растворах и безалкогольных напитках методом добавок

Table 7

The determination of synthetic dyes in model solutions and non-alcoholic drinks by the method of additives

Сенсор на основе:	Анализируемое вещество	C, мг/дм ³	C _{доб} , мг/дм ³	C _x , мг/дм ³	S _r , %	
ПМО _{E102}	Модельный раствор E102	6.0	10.0	5.7	4.2	
	Сок апельсиновый «Любимый»	E102	5.9 ± 0.2*	10.0	6.1	4.8
		E110	5.2 ± 0.3*	–	–	–
ПМО _{E110}	Модельный раствор E110	5.0	8.0	5.2	3.8	
	Сок апельсиновый «Любимый»	E102	5.9 ± 0.2*	–	–	–
		E110	5.2 ± 0.3*	10.0	4.8	8.2
ПМО _{E122}	Модельный раствор E122	30.0	50.0	29.1	3.3	
	Напиток «Фрутмотив» со вкусом вишни	E122	28.0 ± 2*	50.0	31.2	9.2

Примечания: * – концентрация красителя определена спектрофотометрически, «–» – краситель не обнаружен

Пьезоэлектрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками красителей хорошо зарекомендовали себя в анализе безалкогольных напитков, так как обладают избирательностью по отношению к своему красителю.

ВЫВОДЫ

Использование полимеров с молекулярными отпечатками, способных распознавать в многокомпонентном растворе молекулы красителя, которые использовались в качестве молекулярных шаблонов при синтезе ПМО, позволяет решать различные практические задачи. В том числе их можно применять при анализе продуктов питания как альтернативный способ определения синтетиче-

ских красителей в безалкогольных напитках с помощью пьезосенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаулина Л.П., Корсун Л.Н. Контроль качества и безопасности пищевых продуктов и продовольственного сырья: учеб. пособие. Иркутск: ИГУ, 2011. 111 с.
2. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки: энциклопедия. СПб.: ГИОРД, 2004. 787 с.
3. Санитарные правила и нормы: гигиенические требования по применению пищевых добавок [нормативное изд.]. М.: Омега-Л, 2007. 274 с.
4. Киселева М.Г., Пименова В.В., Эллер К.И. Оптимизация условий определения синтетических красителей в пищевых продуктах методом ВЭЖХ // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 766-772.

5. Герасимов А.В. Качественная и количественная интерпретация тонкослойных хроматограмм синтетических пищевых красителей в условиях неполного разделения // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 12. С. 1292-1297.
6. Vidotti E.C., Cancino J.C. Simultaneous Determination of Food Dyes by First Derivative Spectrophotometry // Analytical sciences. 2005. V. 21, № 2. P. 149-153.
7. Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection / M. Ryvolova [et al.] // Journal of Chromatography A. 2007. V. 1159, № 2. P. 206-211.
8. Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров. Сообщение 1. Анализ лекарственных препаратов, содержащих глицин / Ю.А. Жиброва [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 4. С. 686-688.
9. Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками / А.Н. Зяблов [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 4. С. 438-441.
10. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Л.В. Володина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, № 1. С. 111-120.
11. Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / О.В. Дуванова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, № 4. С. 691-695.
12. Пат. 2282185 РФ, МПК G01N 31/00 G01N 27/00 C07C 229/08. Способ определения глицина в водных растворах / Калач А.В. [и др.]. № 2005121883/04; заявл. 11.07.2005; опубл. 20.08.2006, Бюл. № 23. 6 с.
13. Зяблов А.Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 1. С. 172-175.
14. Применение пьезоэлектрических сенсоров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах / О. В. Дуванова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 2. С. 18-22.
15. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксибензойной кислоты / С. Г. Дмитриенко [и др.] // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61, № 1. С. 18-23.
16. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.
17. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2016. С.94-95.
18. Определение синтетических красителей методом ТСХ / С.А Хальзова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т.14, № 3. С.544-547.
19. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 267 с.
2. Sarafanova L.A. *Pishchevye dobavki* [Food additives: encyclopedia]. St. Petersburg, GIORД Publ., 2004. 787 p. (in Russian).
3. *Sanitarnye pravila i normy: gigenicheskie trebovaniia po primeneniui pishchevykh dobavok* [Sanitary rules and norms: hygienic requirements for use of food additives]. Moscow, Omega-L Publ., 2007. 274 p. (in Russian).
4. Kiseleva M.G., Pimenova V.V., Eller K.I. Optimization of Conditions for the HPLC Determination of Synthetic Dyes in Food. Journal of Analytical Chemistry, 2003, vol. 58, no. 7, pp. 685-690. doi: 10.1023/A:1024716322120.
5. Герасимов А.В. Qualitative and Quantitative Treatment of Thin-Layer Chromatograms of Incompletely Separated Synthetic Food Colors Journal of Analytical Chemistry, 2000, vol. 55, no. 12, pp.11161-1165. doi: 10.1023/A:1026615120365.
6. Vidotti E.C., Cancino J.C. Simultaneous Determination of Food Dyes by First Derivative Spectrophotometry. Analytical sciences, 2005, vol. 21, pp. 149-153. doi:10.1155/2013/127847.
7. Ryvolova M., Taborsky P., Vrabel P., Krasensky P., Preisler J. Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. Journal of Chromatography, A, 2007, vol. 1159, no. 2, pp. 206-211. doi:10.1016/j.chroma.2006.12.018
8. Zhibrova Ya.A., Zyablov A.N., Scheglova N.A., Krasnikova O.P., Selemenev V.F. [Polymers with molecular imprints for piezoelectric sensors. Message 1. Analysis of pharmaceutical preparations containing glycine]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes], 2008, vol.8, no.4, pp. 686-688 (in Russian).
9. Zyablov A.N., Govorukhin S.I., Duванова O.V., Selemenev V.F., Nguen An T'en [Flow-injection determination of valine with piezoelectric sensors, modified by molecular imprinted polymers]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2014, vol. 18, no. 4, pp. 438-441. doi: dx.doi.org/10.15826/analitika.2014.18.4.0 10 (in Russian).
10. Volodina L.V., Duванова O.V., Zyablov A.N., Selemenev V.F., Sokolova S.A., D'iakonova O.V., Falaleev A.V. [Analysis of the structure and composition of molecularly imprinted polymers with oleic and palmitic acids]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes], 2014, vol. 14, no. 1, pp. 111-120 (in Russian).
11. Duванова O.V., Zyablov A.N., Falaleev A.V. [Flow-injection determination of oleic and palmitic acids modified piezoelectric sensors]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes], 2014, vol. 14, no. 4, pp. 691-695 (in Russian).
12. Kalach A.V., e.a. *Sposob opredeleniia glitsina v vodnykh rastvorakh* [A method for determining glycine in aqueous]. Patent RF, no. 2282185, 2006 (in Russian).
13. Zyablov A.N. [Analysis of the morphology of the surface of molecularly imprinted polymers]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes], 2008, vol. 8, no. 1, pp. 172-175 (in Russian).
14. Duванова O.V., Krivonosova I.A., Zyablov A.N., Falaleev A.V., Selemenev V.F., Sokolova S.A. [The use of piezoelectric sensors for detection of oleic and palmitic acids in vegetable oils]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2017. vol. 83, no 2, pp. 18-22 (in Russian).
15. Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Duisebaeva T.B., Mikhailik Yu.V., Zolotov Yu.A. Synthesis and study of the sorption properties of 4-hydroxybenzoic acid-imprinted polymers. Journal of analytical chemistry, 2006, vol. 61, no. 1, pp. 14-19. doi: 10.1134/S1061934806010047.

REFERENCES

1. Shaulina L.P., Korsun L.N. *Kontrol' kachestva i bezopasnosti pishchevykh produktov i prodovol'stvennogo syr'ia* [Quality control and safety of food products and food raw materials : tutorial]. Irkutsk, Irkutskii Gos. Univ. Publ., 2011. 111 p. (in Russian).

16. Dvorkin V.I. *Metrologiia i obespechenie kachestva kolichestvennogo khimicheskogo analiza* [Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis.]. Moscow, Khimiia Publ., 2001. 263 p. (in Russian).

17. RMG 76 – 2014 GSI. *Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza* [State Standard 76 – 2014. Internal quality control of results of quantitative chemical analysis]. Moscow, Standartinform Publ., 2016. pp. 94-95 (in Russian).

18. Khalzova S.A., Zyablov A.N., Selemenev V.F. [Determination of synthetic dyes by TLC.] *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2014, vol. 14, no. 3, pp. 544-547 (in Russian).

19. Derfel K. *Statistika v analiticheskoi khimii* [Statistics in analytical chemistry.]. Moscow, Mir Publ., 1994. 267 p. (in Russian).