

Фотометрическое определение азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений

И. А. Филенко, к. т. н.¹, О. Н. Бубело, к. х. н.¹, С. С. Боженкова²,
Н. А. Полянская, к. х. н.³, О. В. Ковальчукова, д. х. н.³

УДК 543.421/.424

До недавнего времени синтетические органические красители считались микрозагрязнителями из-за их низких концентраций в окружающей среде, однако последние данные свидетельствуют о том, что загрязнение красителями становится все более серьезной проблемой. Производственный процесс, определение качественных показателей продукции и требования к охране окружающей среды требуют аналитического контроля. В статье описаны новые азокрасители на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений и приведены результаты их определения фотометрическим методом. Установлены оптимальные длины волн поглощения растворов соединений, удельные коэффициенты поглощения, пределы обнаружения и линейные диапазоны определения.

Ключевые слова: азокрасители, фотометрия, оптические методы анализа, коэффициент поглощения

Искусственные красители обладают рядом преимуществ по сравнению с натуральными. Синтез позволяет получить более широкий спектр цветов, продукт дешевле по сравнению с выделением красителей из натурального сырья, помимо этого, искусственные красители, как правило, устойчивее химически. Они находят широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности, лакокрасочном производстве, иных областях.

Вместе с тем постоянное использование пищевых красителей, включая азосоединения, ставит под угрозу безопасность как человека, так и окружающей среды в связи с потенциальными долгосрочными вредными последствиями. Присутствие химических соединений в окружающей среде, в частности в воде,

значительно увеличилось за последние годы, это относится и к синтетическим красителям, которые широко используются в текстильной и пищевой промышленности [1–3]. В результате биотрансформации азосоединений и других синтетических красителей под действием нескольких типов ферментов в окружающую среду могут выделяться вредные ароматические соединения, а биоорганизмы могут поглощать краситель и производные его деградации [4, 5].

Параллельно синтезу и исследованию свойств красителей встает вопрос их количественного определения как для промышленного контроля производства и качества продукции, так и для защиты окружающей среды.

Наиболее распространенные методы анализа красителей – хроматография (газожидкостная (ГЖХ) с пламенно-ионизационным (ПИД) и электронного захвата (ЭЗД) детекторами, высокоэффективная жидкостная (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим детектором (СФД), тонкослойная хроматография (ТСХ) и спектрофотометрия. Реже применяются ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием, электрохимические и другие методы. Методы ВЭЖХ для

¹ ФГБУН Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН), Москва, chemistf@mail.ru.

² ФГБОУ ВО Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва.

³ Российский университет дружбы народов (РУДН). Москва.

определения красителей используют, как правило, обращенно-фазовую колонку с подвижной фазой на основе ацетонитрила с ион-парными добавками [6–10]. Совершенствование методов ТСХ в части разработки новых сорбентов, подвижных фаз и элюирования, аппаратного оформления процесса позволяет получить более высокое разрешение и хорошую воспроизводимость результатов анализа [11–14].

Методы ТСХ и фотометрия уступают ВЭЖХ в чувствительности, однако имеют преимущество более простого и дешевого аппаратного оформления.

Методы обнаружения азокрасителей продолжают развиваться, чтобы пресечь их незаконное использование [15]. В России действует ряд нормативных документов по определению красителей в пищевых продуктах [16–19].

Статья посвящена исследованию синтезированных азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений фотометрическим методом.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования – азокрасители, синтезированные конденсацией 9,10-фенантренхинона и 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитро-пиридина аммония с некоторыми гетероциклическими производными гидразина:

- (Z)-10-(2-(5-бромпиридин-2-ил)гидразинелиден)фенантрен-9(10H)-он (HL¹);
- (Z)-2-(2-(10-оксо-фенантрен-9(10H)-илиден)гидразинил)бензойная кислота (HL²);
- (Z)-10-(2-(2-(4-фенилтиазо-2-ил)гидразинилиден)фенантрен-9(10H)-он (HL³);
- (E)-4-нитро-2,3,5-триоксо-6-(2-(4-фенилтиазол)-2-ил)гидрозинилиден)пиперидин-4-ид (HL⁴);
- (E)-10-(пиридин-3-илдiazенил)фенантрен-9-ол (HL⁵);
- (Z)-10-(2-(3-хлоропиразин-2-ил)гидразинелиден)фенантрен-9(10H)-он (HL⁶).

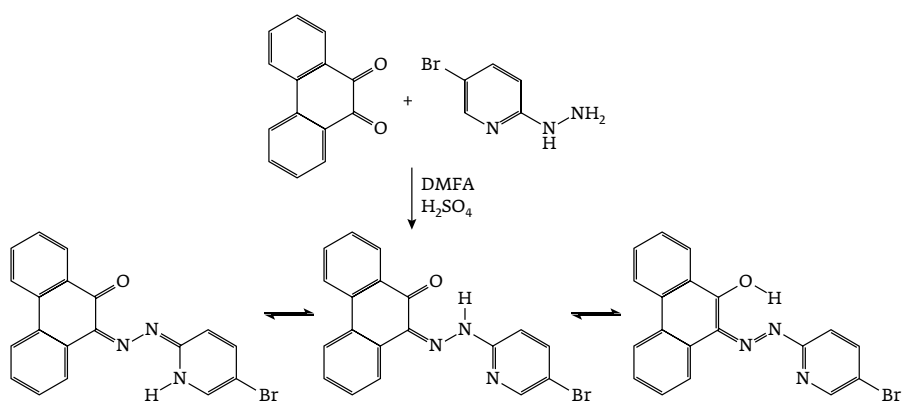


Рис. 1. Схема синтеза HL¹

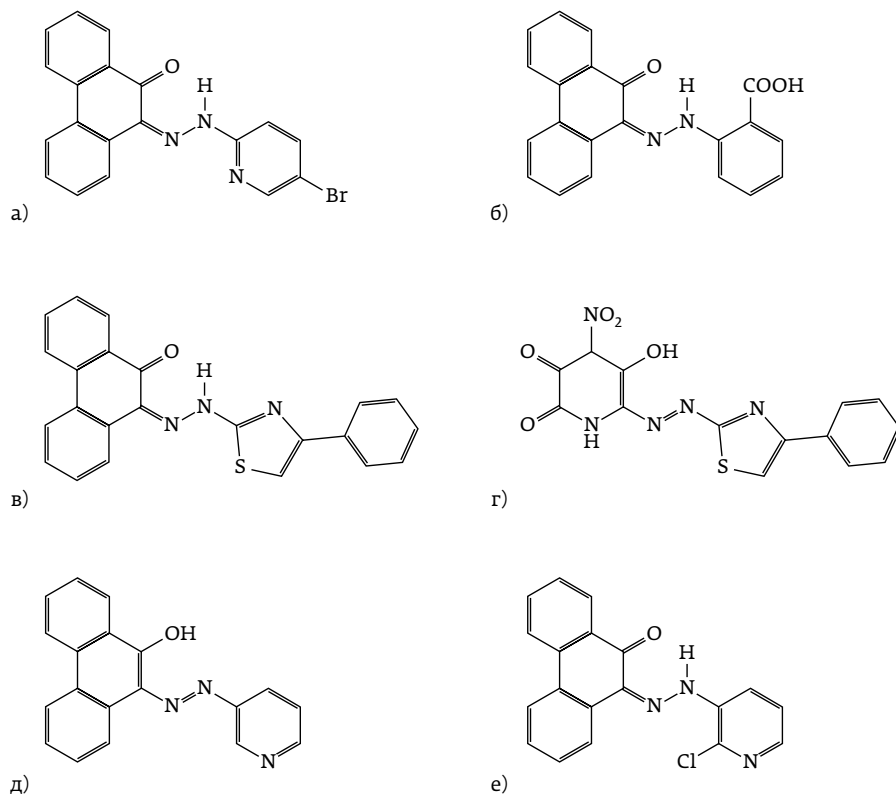


Рис. 2. Структурные формулы соединений: а – HL¹; б – HL²; в – HL³; г – HL⁴; д – HL⁵

Соединения синтезированы впервые, их строение и свойства ранее не изучались.

На рис. 1 приведен синтез (Z)-10-(2-(5-бромпиридин-2-ил)гидразинелиден)фенантрен-9(10H)-она (HL¹).

Состав и строение HL¹⁻⁶ устанавливали по данным хромато-масс-спектрометрии, ЯМР ¹H, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Полученные азосоединения могут существовать в нескольких таутомерных формах. На рис. 2

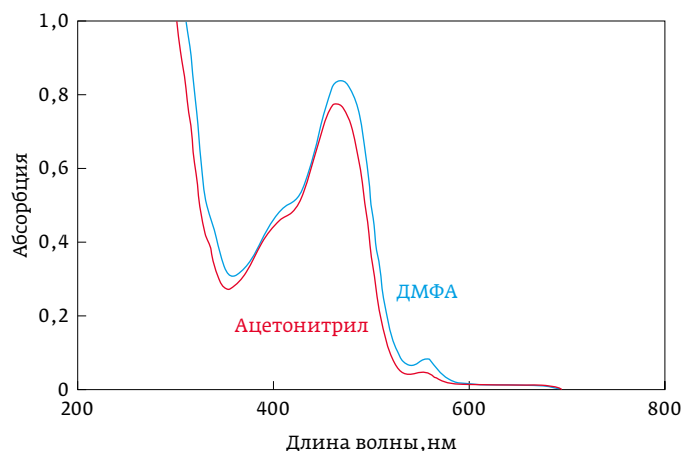


Рис. 3. Определение максимальной длины волны поглощения для HL^1 в растворах ДМФА и ацетонитрила

представлены наиболее энергетически выгодные таутомеры.

Для анализа использовали растворы красителей в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и ацетонитриле. Выбор растворителей основан на том, что ДМФА является реакционной средой синтеза красителей, а ацетонитрил – один из наиболее распространенных растворителей в методах ВЭЖХ и хорошо подходит для растворения красителей. Отмечается лучшая растворимость красителей в ДМФА, чем в ацетонитриле, и малая растворимость в воде (менее 50 мг/л). Данные по растворимости уточняются.

Анализ проводили на спектрофотометрах Cary50 UV-Vis-NIR и ПЭ-5300 ВИ.

Реактивы: ацетонитрил HPLC gradient grade, CAS [75-05-8] Испания; ДМФА, хч, ГОСТ 20289-74 [20], Вектон, Россия.

Для измерения готовили серию градуировочных растворов в диапазонах концентраций $1,0 \div 100$ мг $дм^{-3}$, фотометрирование проводили в кюветах толщиной 1,0 см.

Таблица 1. Характеристики растворов HL^1 – HL^6

Вещество	Молярная масса, г моль ⁻¹	λ_{max} , нм	ϵ_λ	LOD, мг $дм^{-3}$	Линейный диапазон	R^2
HL^1	378	468	31	0,26	1 ÷ 75	0,9999
HL^2	342	490	51	0,32	1 ÷ 50	0,9994
HL^3	381	500	50	0,39	1 ÷ 50	0,9999
HL^4	358	360	24	0,45	1 ÷ 75	0,9998
HL^5	299	464	56	0,43	1 ÷ 50	0,9998
HL^6	335	410	42	0,50	2 ÷ 50	0,9999

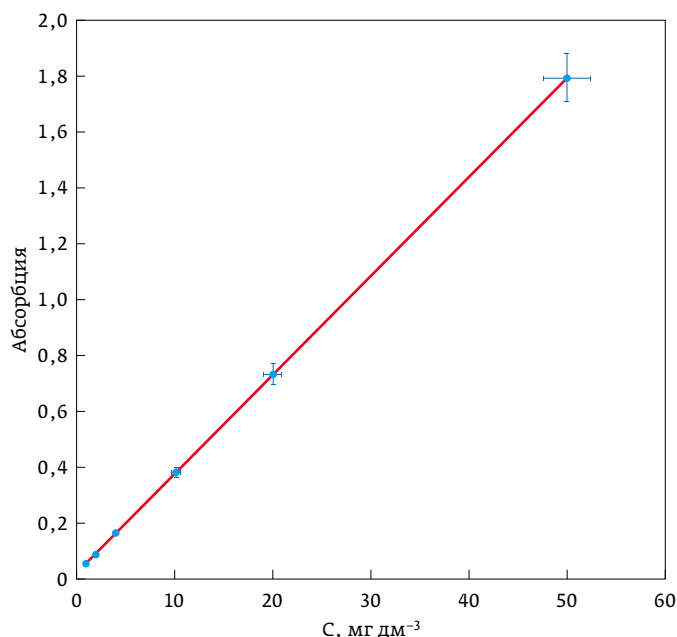


Рис. 4. Зависимость поглощения от концентрации для HL^3 при длине волны 500 нм

Обсуждение результатов исследований

Для каждого вещества установлены длины волн максимального поглощения λ_{max} . Пример приведен на рис. 3.

На основании полученных массивов данных устанавливали предел обнаружения (Limit of Detection, LOD), линейную область градуировочного графика и величину удельного коэффициента поглощения ϵ_λ . Последний определен как отношение поглощения к концентрации аналита при толщине поглощающего слоя $l = 1$ см. Предел обнаружения получен в результате регрессионного анализа данных как отношение тройного стандартного отклонения к наклону графика, $LOD = 3S_0/b$.

Пример градуировочного графика приведен на рис. 4.

Полученные характеристики приведены в табл. 1.

Характеристики поглощения ацетонитрильных растворов аналогичны растворам веществ в ДМФА (рис. 3).

Спустя одни, три и пять суток проведено измерение контрольных растворов по полученным градуировочным зависимостям.

Проводилось измерение свежеприготовленных контрольных растворов и растворов, сделанных в день построения градуировки. Отклонение от опорного значения для всех веществ составило не более 3%. На основании полученных результатов сделан вывод о стабильности градуировочной характеристики и устойчивости растворов азокрасителей.

Заключение

Проведено определение новых азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфадикарбонильных соединений фотометрическим методом. Установлены значения максимумов длин волн поглощения растворов соединений, лежащие в диапазоне от 360 до 500 нм. Рассчитаны пределы обнаружения и удельные коэффициенты поглощения исследуемых красителей. Показана возможность количественного определения исследуемых соединений в концентрациях от 0,50 мг дм⁻³. На основании результатов измерения контрольных растворов сделан вывод о стабильности градуировочной характеристики и устойчивости растворов азокрасителей.

Литература / References

1. García-González A. et al. Development of standardized method for the quantification of azo dyes by UV-Vis in binary mixtures. *Analytical biochemistry*. 2020. 608: 113897.
2. Rawat D., Mishra V., Sharma R. S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere*. 2016. 155: 591–605.
3. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*. 2020. 717: 137222.
4. Ziarani G. M. et al. Metal-free synthetic organic dyes. Elsevier. 2018.
5. Paździor K., Bilińska L., Ledakowicz S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2019. 376: 120597.
6. Cheibub A. M. S. S. et al. Development and validation of a multipurpose and multicomponent method for the simultaneous determination of six synthetic dyes in different foodstuffs by HPLC-UV-DAD. *Food chemistry*. 2020. 323: 126811.
7. Protti M. et al. Co-solvents and mobile phase additives in HPLC. *Liquid Chromatography*. Elsevier. 2023. P. 283–321.
8. Antunes M. et al. Liquid chromatography-mass spectrometry as a tool to identify adulteration in different food industries. *Food toxicology and forensics*. Academic Press. 2021. P. 123–180.
9. Juhee P. et al. An update on the sample preparation and analytical methods for synthetic food colorants in food products. *Food Chemistry*. 2024. P. 140333.
10. Chung S. W. C. Quantification of permitted synthetic colours in food by liquid chromatographic methods: A review on



ООО «Лабораторные Решения»
Тел. +7 495 230 18 58
info@lab-solutions.ru

Москва
+7 495 357 57 55
+7 495 230 18 58

Екатеринбург
+7 343 300 99 75

www.lab-solutions.ru

ПОСТАВЩИК СОВРЕМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

**ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНАЯ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА /
METKON INSTRUMENTS INC. / ТУРЦИЯ /**



> SERVOCUT
Абразивные отрезные станки



> MICRACUT
Прецизионные отрезные станки



> ECOPRESS
Прессы для горячей запрессовки



**> FORCIPLAN
> FORCIPOL
> ACCURA**
Шлифовально-полировальные станки

- analytical methods and their performance. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2021. 38(10): 1636–1655.
11. Robards K., Ryan D. Principles and practice of modern chromatographic methods. Academic Press. 2021.
 12. Urbain A., Simões-Pires C. A. Thin-layer chromatography for the detection and analysis of bioactive natural products. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. American Cancer Society: Atlanta, GA, USA. 2020. P. 1–29.
 13. Roddu A. K., Baharuddin S., Anggrainy H. Identification of Synthetic Dyes Red Syrup Beverage Products at Local City of Makasar with Thin Layer Chromatography Methode and Visible Spectrophotometry. *Journal of World Future Medicine, Health and Nursing*. 2024. 2(1): 160–170.
 14. Sherma J. Thin-layer chromatography in the determination of synthetic and natural colorants in foods. *Advances in Chromatography*. CRC Press. 2019. P. 109–135.
 15. Okeke E. S. et al. Analytical detection methods for azo dyes: a focus on comparative limitations and prospects of biosensing and electrochemical nano-detection. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022. 114: 104778.
 16. ГОСТ 32073-2013. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. 2014. 28 с. GOST 32073-2013. Food products. Methods of identification and determination of the mass fraction of synthetic dyes in alcoholic beverages. 2014. 28 p.
 17. ГОСТ 32050-2013. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели. 2007. 24 с. GOST 32050-2013. Food products. Methods of identification and determination of the mass fraction of synthetic colorants in caramel. 2007. 24 p.
 18. ГОСТ 31701-2012. Продукты пищевые. Метод определения наличия синтетических красителей в пряностях. 2014. 14 с. GOST 31701-2012. Food products. Method for determining the presence of synthetic colorants in spices. 2014. 14 p.
 19. ГОСТ 33279-2015. Консервы фруктовые. Определение наличия хинолиновых, триарилметановых и азокрасителей методом тонкослойной хроматографии. 2019. 12 с. GOST 33279-2015. Canned fruit. Determination of the presence of quinoline, triarylmethane and azo dyes by thin layer chromatography. 2019. 12 p.
 20. ГОСТ 20289-74. Реактивы. Диметилформамид. Технические условия. GOST 20289-74. Reagents. Dimethylformamide. Technical conditions.

Авторы / Authors

Филенко Игорь Анатольевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Отдела научной информации по проблемам химии и химической технологии Отделения научной информации по проблемам химии и наук о материалах ФГБУН “Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук” (ВИНИТИ РАН), Москва. Область научных интересов: получение комплексных удобрений, переработка фосфатного сырья.

Filenko Igor Anatolievich, Ph.D., Senior Researcher at the Department of Scientific Information on Chemistry and Chemical Technology of the Department of Scientific Information on Chemistry and Materials Sciences Russian Institute for Scientific and Technical Information (VINITI RAS), Moscow. Research interests: production of complex fertilizers, processing of phosphate raw materials.

chemistf@mail.ru
ORCID 0000-0002-4204-295X

Бубело Ольга Николаевна, кандидат химических наук, зав. Отделением научной информации по проблемам химии и наук о материалах Отделения научной информации по проблемам химии и наук о материалах ФГБУН “Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук” (ВИНИТИ РАН), Москва. Область научных интересов: научная информация по проблемам химии и наук о материалах.

Bubelo Olga Nikolaevna, Ph.D., Head of the Department of scientific information on problems of chemistry and material sciences of the department of scientific information on problems of chemistry and material sciences of the All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences (VINITI RAS), Moscow. Research interests: the problems of chemistry and material sciences information.

bon199@yandex.ru

Боженкова Светлана Сергеевна, аспирантка ФГБОУ ВО Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва. Область научных интересов: химия координационных соединений; синтез и изучение физико-химических свойств и строения металлокомплексов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами.

Bozhenkova Svetlana Sergeevna, postgraduate student of A. N. Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art), Moscow. Research interests: chemistry of coordination compounds; synthesis and study of physicochemical properties and structure of metal complexes with nitrogen-containing heterocyclic ligands.

bozhenkova_ss@mail.ru

Полянская Надежда Александровна, кандидат химических наук, ст. преподаватель Российского университета дружбы народов (РУДН). Москва. Область научных интересов: химия координационных соединений; синтез и изучение физико-химических свойств и строения металлокомплексов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами.

Polyanskaya Nadezhda Aleksandrovna, Ph.D., Senior Lecturer, Peoples' Friendship University of Russia (PFUR). Moscow. Research interests: chemistry of coordination compounds; synthesis and study of physicochemical properties and structure of metal complexes with nitrogen-containing heterocyclic ligands.

polyanskaya_na@pfur.ru

Ковальчукова Ольга Владимировна, доктор химических наук, профессор кафедры общей химии Российского университета дружбы народов (РУДН) Москва. Область научных интересов: химия координационных соединений; синтез и изучение физико-химических свойств и строения металлокомплексов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами.

Kovalchukova Olga Vladimirovna, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of General Chemistry, Peoples' Friendship University of Russia (PFUR) Moscow. Research interests: chemistry of coordination compounds; synthesis and study of physicochemical properties and structure of metal complexes with nitrogen-containing heterocyclic ligands.

kovalchukova-ov@rudn.ru
ORCID 0000-0002-6684-5829

Конфликт интересов / Conflict of Interest

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 29.07.2024
Принята к публикации 20.08.2024

Петербургский международный ГАЗОВЫЙ ФОРУМ – 2024

РЕКЛАМА

18+

8–11 октября



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

КОНГРЕССНО-ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
ЭКСПОФОРУМ

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



ПРАВИТЕЛЬСТВО
САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

ПАРТНЕРЫ



МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ТРУБНЫЙ
ЗАВОД



ГАЗПРОМБАНК
БАНК ГТБ (АО)



КОМИТА
ГАЗОВАЯ КОМПАНИЯ



БАНК
РОССИЯ
АО «Б-РОССИЯ»

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР



ТРУБНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ
КОМПАНИЯ



Алмаз - Антео



ГМС
ГРУППА



ОМК



Салаватский
Нефтехимический
Завод



ГАЗПРОМ
НЕФТЬ



ОДК



ИФПРОМ



ФРАКДЖЕТ-ВОЛГА



Bunter
group



НОРРЕКСИМ



МСА

ОРГАНИЗАТОР



GAS-FORUM.RU



САМАЯ АКТУАЛЬНАЯ
ИНФОРМАЦИЯ О ПМГФ
В TELEGRAM-КАНАЛЕ
@GASFORUMSPB

