

# Хроматографическое определение азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений

И. А. Филенко<sup>1</sup>, О. Н. Бубело<sup>1</sup>, С. С. Боженкова<sup>2</sup>,  
Н. А. Полянская<sup>2,3</sup>, О. В. Ковальчукова<sup>2,3</sup>

УДК 543.544.5:547-31/-39

За последние 20 лет жидкостная хроматография стала одним из наиболее используемых методов исследования природных и синтетических красителей в различных объектах. Очень важно контролировать содержание азокрасителей на основе фенантренина и производных гидразина, которые потенциально могут оказывать негативное воздействие на здоровье человека. Статья посвящена возможности хроматографического разделения некоторых азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений. Подобраны условия для проведения анализа (растворители, элюент и скорость его подачи, температура, длина волны); установлены пределы обнаружения и линейные диапазоны определения исследуемых соединений.

**Ключевые слова:** азокрасители, ВЭЖХ, предел обнаружения, количественный и качественный анализ

Широкое использование красителей в различных отраслях, таких как пищевая, косметическая, текстильная, типографская, пластмассовая и художественная, подчеркивает важность проведения углубленных аналитических исследований, направленных на их определение [1].

Основной недостаток синтетических красителей – возможная токсичность (в большей или меньшей степени) не только самих пигментов, но и их составных компонентов – химических реагентов,

присутствующих в красителе в виде примесей, а также продуктов их деградации.

Красители обладают высокой степенью поглощения света в видимой области, поэтому спектрометрия является подходящим методом для их анализа, однако спектры многих азокрасителей очень похожи, и в некоторых случаях не удается получить надежные результаты [2]. Это препятствует использованию метода в случае смесей близких по поглощающим характеристикам веществ из-за спектрального перекрытия.

Определение азокрасителей часто проводят хроматографическими методами, которые отличаются высокой чувствительностью, селективностью и универсальностью. Основными являются жидкостная [3–5], газовая [6], тонкослойная [7] хроматография и другие методы [8, 9]. Для качественного определения смеси красителей применяют метод тонкослойной хроматографии. Он позволяет получить удовлетворительные результаты за короткое время, однако это только

<sup>1</sup> ФГБУН Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН), Москва, Россия.

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия.

<sup>3</sup> Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия.

полуколичественная оценка. Для количественного анализа используется, в числе прочего, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Жидкостная хроматография является предпочтительным аналитическим методом для определения искусственных красителей, так как позволяет разделить несколько схожих компонентов и дает низкие пределы обнаружения веществ [10]. Наилучшие результаты разделения достигнуты с помощью колонок с обращенной фазой, в основном C18 [11], а количественный анализ обычно основан на измерениях с помощью спектрофотометрического детектирования. Одно из преимуществ ВЭЖХ заключается в проведении анализа при относительно низких температурах, что позволяет избежать разложения азосоединений на основе фенантренина и гидразинов [12]. В России действует ряд нормативных документов по определению красителей методом жидкостной хроматографии [13-15].

Статья посвящена определению некоторых новых азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений хроматографическим методом.

## Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали азосоединения, которые изучались ранее фотометрическим методом [16]. Для анализа применяли растворы красителей HL<sup>1,3,4,5,6</sup> в метаноле и для HL<sup>2</sup> в ацетонитриле. Готовили серию градуировочных растворов в диапазонах концентраций 0,1 ÷ 50 мг · дм<sup>-3</sup>.

**Условия хроматографического разделения и детектирования.** Анализ проводили на жидкостном хроматографе ЛЮМАХРОМ со спектрофотометрическим детектором «Люмахром СФД 3220». Подвижные фазы: метанол 100% для HL<sup>1,3,4,5,6</sup> и ацетонитрил 100% для HL<sup>2</sup> (изократический режим). Хроматографические колонки: «Диасфер® C18» (120×2,1 мм, 5 мкм и 200×2,1 мм, 5 мкм) с предколонкой «Alltima® C18» (10×2,1 мм, 5 мкм). Колонка 120 мм позволяет достичь удовлетворительного разделения пиков при сокращении времени анализа. Скорость потока подвижной фазы составляла 0,2 см<sup>3</sup> · мин<sup>-1</sup>. Температура хроматографической колонки – 25 °С; объем вводимого образца – 20 мкл. Длина волны для HL<sup>1,3,5,6</sup> λ=464 нм; для HL<sup>2</sup> λ=490 нм; для HL<sup>4</sup> λ=360 нм.

Реактивы: ацетонитрил HPLC gradient grade, CAS [75-05-8] Испания; метанол HPLC gradient grade, CAS [67-56-1] Химмед, Россия.

Сбор, обработку и вывод данных осуществляли с помощью программы для хроматографии «МультиХром®» версия 3.4.

## Обсуждение результатов исследований

На основании полученных массивов данных устанавливали пределы обнаружения и определения исследуемых красителей, линейную область градуировочного графика, R<sup>2</sup> и число теоретических тарелок (ЧТТ) для каждого аналита. Предел обнаружения получен в результате регрессионного анализа данных как отношение тройного стандартного отклонения к наклону графика, LOD=3S<sub>0</sub>/b. Важно отметить, что линейный диапазон определения HL<sup>4</sup> отличается от других из-за замены фенантренинового фрагмента на тетраоксопиридин.

Полученные характеристики (для индивидуальных растворов) приведены в табл. 1. Пример градуировочного графика изображен на рис. 1.

На рис. 2 представлена хроматограмма смеси четырех красителей. Указанная длина волны не является максимумом поглощения тех или иных исследуемых красителей, но охватывает спектральный диапазон, позволяющий проводить идентификацию и определение содержания азосоединений. Выбор длины волны в данном случае обусловлен избирательным поглощением красителей. На хроматограммах посторонних пиков не обнаружено. Анализ площадей и времен удерживания пиков однозначно указывал на правильность идентификации.

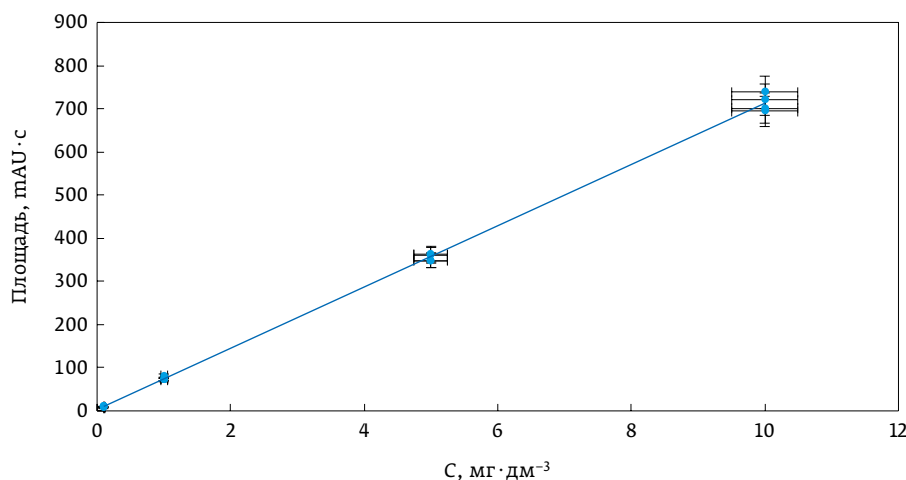
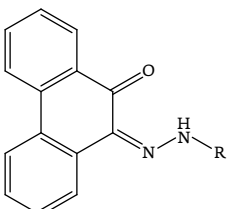
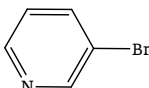
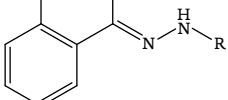
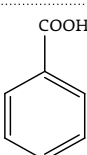

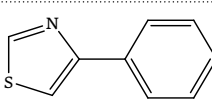



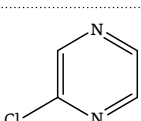
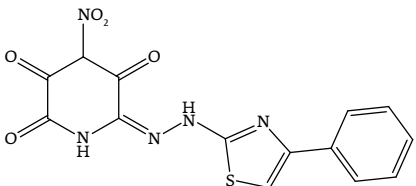
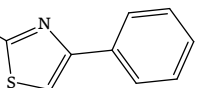


Рис. 1. Градуировочная зависимость концентрации (C) от площади пиков HL<sup>3</sup>

Таблица 1. Характеристики HL<sup>1-6</sup>

Соединение	Формула	R, радикал	Линейный диапазон	LOD, мг·дм <sup>-3</sup>	ЧТТ	R <sup>2</sup>
HL <sup>1</sup>			0,1 ÷ 10	0,29	5150	0,9979
HL <sup>2</sup>			0,1 ÷ 20	0,29	1342	0,9993
HL <sup>3</sup>			0,1 ÷ 10	0,15	5933	0,9994
HL <sup>5</sup>			0,1 ÷ 10	0,11	3111	0,9997
HL <sup>6</sup>			0,1 ÷ 10	0,21	2695	0,9988
HL <sup>4</sup>			5 ÷ 50	1,19	2078	0,9991

Исследовалась эффективность подвижных фаз различного состава. Использовались водные растворы метанола и ацетонитрила, смеси метанол-ацетонитрил-вода и влияние ион-парных добавок. Наилучшие результаты показали чистые метанол 100% для HL<sup>1,3,4,5,6</sup> и ацетонитрил 100% для HL<sup>2</sup> (изократический режим). Чистый ацетонитрил показывает слишком высокую элюирующую силу и дает худшее разделение компонентов, чем метанол. Водные растворы ацетонитрила приводят к размыванию пиков.

Использование колонки 120 мм дает недостаточно хорошее разрешение пиков 1 и 2 (HL<sup>5</sup>, HL<sup>6</sup>), что предположительно связано с близкой химической природой красителей. Колонка 200 мм дает

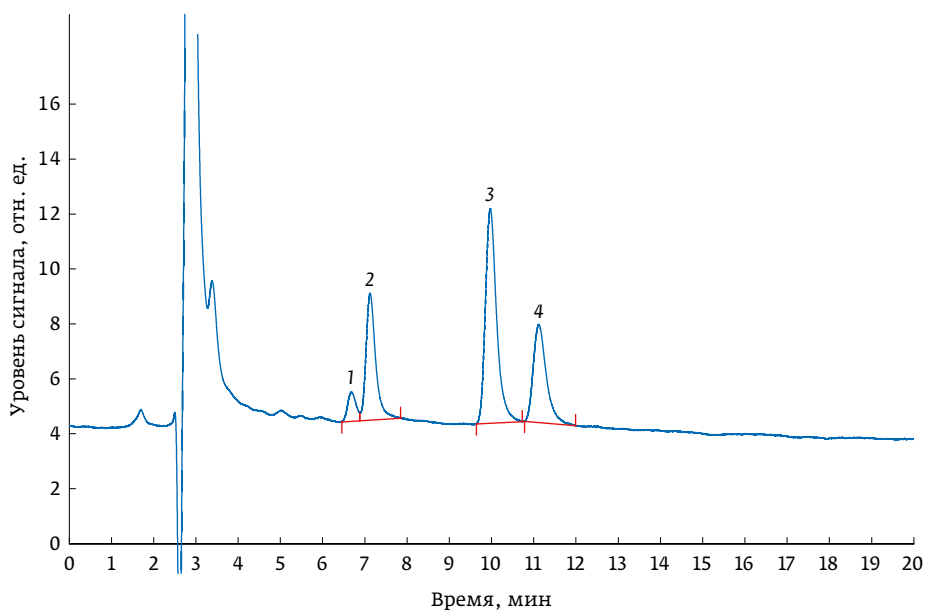


Рис. 2. Хроматограмма смеси красителей при 464 нм (концентрация 1,0 мг·дм<sup>-3</sup>), где пики 1, 2, 3, 4 – HL<sup>5</sup>, HL<sup>6</sup>, HL<sup>1</sup>, HL<sup>3</sup> соответственно на колонке 200 мм

удовлетворительное разделение (рис. 2), но время анализа увеличивается с 8 до 12 мин (время выхода последнего пика).

## Заключение

Проведено определение некоторых азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений хроматографическим методом. Время элюирования аналитов в условиях эксперимента не превышало 8 мин на колонке 120 мм и 12 мин на колонке 200 мм при скорости потока подвижной фазы 0,2 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup> и температуре термостата колонки 25 °С. Коэффициент корреляции калибровочных кривых варьировался от 0,9979 до 0,9997. Значения LOD ниже, чем у фотометрического метода [16]. Число теоретических тарелок составляло от 1342 до 5150. Результаты показывают, что данный аналитический метод подходит для разделения и анализа исследуемых азокрасителей.

## Литература / References

1. Ferretti A., Hunt E., Degano I. Exploring the optimal HPLC-DAD-HRMS parameters for acid dye-based artistic materials: An analytical challenge. *Microchemical Journal*. 2024. 204: 111111. DOI: 10.1016/j.microc.2024.111111.
2. Yamjala K., Nainar M. S., Ramisetty N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. *Food chemistry*. 2016. 192: 813–824. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.07.085.
3. Hemmati M., Rajabi M. Switchable fatty acid based CO<sub>2</sub>-effervescence ameliorated emulsification microextraction prior to high performance liquid chromatography for efficient analyses of toxic azo dyes in foodstuffs. *Food chemistry*. 2019. 286: 185–190. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.01.197.
4. Sebaei A. S., Youssif M. I., Ghazi A. A. M. Determination of seven illegal dyes in Egyptian spices by HPLC with gel permeation chromatography clean up. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2019. 84: 103304. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103304>.
5. Hu Z. et al. Simultaneous determination of multiclass illegal dyes with different acidic-basic properties in foodstuffs by LC-MS/MS via polarity switching mode. *Food chemistry*. 2020. 309: 125745. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125745.
6. Otero P. et al. Simultaneous determination of 23 azo dyes in paprika by gas chromatography-mass spectrometry. *Food Analytical Methods*. 2017. 10: 876–884. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0648-6>.
7. Schwack W., Pellissier E., Morlock G. Analysis of unauthorized Sudan dyes in food by high-performance thin-layer chromatography. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2018. 410: 5641–5651. DOI: 10.1007/s00216-018-0945-6.
8. Heydari M., Ghoreishi S. M., Khoobi A. Chemometrics-assisted determination of Sudan dyes using zinc oxide nanoparticle-based electrochemical sensor. *Food chemistry*. 2019. 283: 68–72. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.12.132.
9. Monago-Maraña O. et al. Non-destructive fluorescence spectroscopy combined with second-order calibration as a new strategy for the analysis of the illegal Sudan I dye in paprika powder. *Microchemical Journal*. 2020. 154: 104539. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104539.
10. Kolarič L., Šimko P. The comparison of HPLC and spectrophotometric method for cholesterol determination. *Potravinarstvo*. 2020. 14: 118–124. <https://doi.org/10.5219/1302>.
11. Lech K., Fornal E. A mass spectrometry-based approach for characterization of red, blue, and purple natural dyes. *Molecules*. 2020. 25(14): 3223. DOI: 10.3390/molecules25143223.
12. Albuquerque T. G. et al. Cholesterol determination in foods: Comparison between high performance and ultra-high performance liquid chromatography. *Food Chemistry*. 2016. 193: 18–25. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.09.109.
13. ГОСТ 33406-2015. Продукция алкогольная, безалкогольная и соковая, добавки вкусоароматические. Определение содержания синтетических красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Стандартинформ, 2019. 16 с.
14. ГОСТ 33406-2015. Alcoholic, non-alcoholic and juice products, flavor additives. Determination of the content of synthetic colorants by high-performance liquid chromatography. Moscow: Standartinform Publ., 2019. 16 p. (In Russ.)
15. ГОСТ 31504-2012. Молоко и молочная продукция. Определение содержания консервантов и красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Стандартинформ, 2019. 14 с.
16. ГОСТ 31504-2012. Milk and milky products. Determination of the content of preservatives and colorants by high-performance liquid chromatography. Moscow: Standartinform Publ., 2019. 14 p. (In Russ.)
17. ГОСТ 34229-2017. Продукция соковая. Определение синтетических красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Стандартинформ, 2018. 20 с.
18. ГОСТ 34229-2017. Juice products. Determination of synthetic colorants by high-performance liquid chromatography. Moscow: Standartinform Publ., 2018. 20 p. (In Russ.)
19. Филенко И. А., Бубело О. Н., Боженкова С. С., Полянская Н. А., Ковальчукова О. В. Фотометрическое определение азокрасителей на основе карбо- и гетероциклических альфа-дикарбонильных соединений. *Аналитика*. 2024. 14(4): 322–326. DOI: 10.22184/2227-572X.2024.14.4.322.326.
20. Filenko I. A., Bubelo O. N., Bozhenkova S. S., Polyanskaya N. A., Kovalchukova O. V. Photometric Determination of Azodyes Based on Carbo- and Heterocyclic alphaDicarbonyl Compounds. *Analytika*. 2024. 14(4): 322–326. DOI: 10.22184/2227-572X.2024.14.4.322.326. (In Russ.)

## 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, доцент, кафедра общей и неорганической 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.  
Polyanskaya Nadezhda Aleksandrovna, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of General and Inorganic 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.  
polyanskaya\_na@pfur.ru

Ковальчукова Ольга Владимировна, доктор химических наук, зав. кафедры неорганической и аналитической химии РГУ им. А. Н. Косыгина, профессор кафедры общей и неорганической 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, Head of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, A. N. Kosygin RSU, 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 17.12.2024  
Принята к публикации 29.01.2025



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



### Юрген Бёккер СПЕКТРОСКОПИЯ

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2024. – 528 с., ISBN 978-5-94836-220-5

Спектроскопия как средство описания атомов, ионов и молекул с помощью типовых длин волн, измеряемых при возбуждении, принадлежит сегодня к важнейшим и самым распространенным методам инструментальной аналитики. Специальные измерительные устройства, в том числе абсорбционные и эмиссионные спектрометры, обеспечивают точное определение количественного и качественного состава газообразных, жидких и твердых веществ.

В книге дается обзор разных методов атомной и молекулярной спектрометрии и рассматриваются многие аналитические проблемы, решаемые в лабораториях промышленных предприятий, в естественнонаучных и технических учреждениях, а также проблемы изучения и защиты объектов окружающей среды. В книге представлена широкая гамма существующих методов исследования, а также перечень приборов с руководством по их применению.

Цена 1090 руб.

125319, Москва, а/я 91; тел.: +7 495 234-0110; факс: +7 495 956-3346; e-mail: knigi@technosphere.ru; sales@technosphere.ru



РОССИЯ, МОСКВА, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

# НЕФТЕГАЗ

24-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА

«ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ  
ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА»

14-17.04.2025

Подробности на сайте  
[www.neftegaz-expo.ru](http://www.neftegaz-expo.ru)

Реклама 12+



МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



Минпромторг  
России



СОЮЗ  
НЕФТЕКОМПРАЙВЕРЕННИКОВ  
РОССИИ



ЭКСПОЦЕНТР