

Профессор Я.И. Коренман, профессор П.Т. Суханов,  
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,  
тел. (473) 255-07-62

ассистент Н.Ю. Санникова

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии органического синтеза  
и высокомолекулярных соединений, тел. (473) 249-60-24

## Извлечение моноазокрасителей гидрофильными экстрагентами из водных растворов

Изучена экстракция моноазокрасителей E102, E122, E110, E124, E129 из водных растворов гидрофильными растворителями (спирты, эфиры, кетоны) и полимерами (поли-N-виниламиды, полиэтиленгликоли). Установлены основные закономерности экстракции. Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения красителей. Установлено влияние природы растворителей и полимеров на извлечение красителей из водных растворов.

The extraction of mono azo dyes E102, E122, E110, E124, E129 from aqueous solutions with hydrophilic solvents (alcohols, esters, ketones) and polymers (poly-N-vinylamides, polyethylene glycol) was studied. The main regularities of extraction are established. The distribution coefficients and degree of extraction of dyes was estimate. The influence of the nature of solvents and polymers on the extraction of dyes from aqueous solutions are established.

*Ключевые слова:* моноазокрасители, экстракция, гидрофильные растворители, водорастворимые полимеры.

Моноазокрасители (рисунок) широко применяются в пищевой и фармацевтической промышленности для придания соответствующей окраски продуктам.

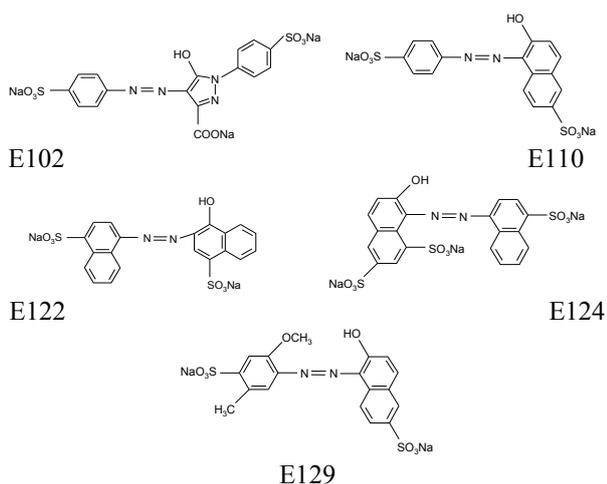


Рисунок. Структурные формулы изученных красителей

Они легко растворяются в воде красителями, светостойки и устойчивы к воздействию кислот и щелочей. При этом допустимые их концентрации –  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Превышение содержания красителей в продукте может вызвать у человека пищевую аллергию и мутагенные изменения в последующих поколениях. Применение красителей в продуктах питания нормируется актами Министерства здравоохранения и нормами СанПиН.

Наличие сложной матрицы пищевого продукта затрудняет анализ. Известные способы извлечения синтетических пищевых красителей характеризуются значительной трудоемкостью, осложнены применением дорогостоящих реагентов и низкими коэффициентами концентрирования. Задача может быть решена на стадии предварительного концентрирования с применением метода жидкостной экстракции.

Красители – высокогидратированные соединения, поэтому можно предположить, что наиболее эффективны в качестве экстрагентов для них будут низшие спирты, простые эфиры, кетоны и водорастворимые полимеры.

Цель исследования – установление эффективных экстрагентов для полного извлечения красителей из водных растворов.

Водные растворы моноазокрасителей E102 (желтый), E110 (оранжевый), E122 (малиновый), E124 (красный), E129 (красный) с концентрациями  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> готовили из кристаллических препаратов, содержащих не менее 99,9 % основного вещества. Массовую долю красителя в препарате устанавливали спектрофотометрически [1]. Для экстракции применяли гидрофильные растворители квалификации х.ч. и растворы полимеров с содержанием примесей не более 0,5 %. Высаливатель – сульфат аммония квалификации х.ч. Оптическую плотность измеряли на фотокolorиметре КФК-2МП или спектрофотометре Shimadzu UV-1240 mini.

К 20 см<sup>3</sup> водного раствора красителя добавляли 15 г кристаллического сульфата аммония, в полученный водно-солевой раствор вводили 3 см<sup>3</sup> гидрофильного растворителя или водного раствора полимера, экстрагировали на вибросмесителе 7-10 мин, после расщепления системы (2-3 мин) экстракт отделяли. Равновесную концентрацию сульфазокрасителей в водном растворе устанавливали фотометрически по собственной окраске.

Коэффициент распределения ( $D$ ), степень извлечения ( $R$ , %) и коэффициент концентрирования ( $K$ ) рассчитывали по известным уравнениям [2].

Эффективность распределения моноазокрасителей в системах гидрофильный растворитель – водный раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые комплексы – сольваты, гидрато-сольваты, ионные ассоциаты. Присутствие воды в равновесных фазах обуславливает протекание конкурирующих процессов сольватации и гидратации красителей и высаливателя. Сольватация объясняется образованием водородных связей между ОН-группами красителей и свободными электронными парами атомов кислорода (кетоны, эфиры) или водорода ОН-группы (спирты).

Ранее установлено, что с возрастанием числа атомов углерода в молекулах растворителей-гомологов их экстрагирующая активность систематически снижается [3].

При уменьшении молекулярной массы экстрагентов-гомологов возрастает их растворимость в воде, образование самостоятельной фазы происходит только в присутствии высаливателей, влияющих на диэлек-

трическую проницаемость водного раствора [4].

Изучена экстракция моноазокрасителей ацетоном, изопропиловым спиртом и 1,4-диоксаном (табл. 1). В качестве высаливателя из числа изученных нами электролитов наиболее эффективен сульфат аммония, что обусловлено высокой гидратацией молекул и химической инертности по отношению к красителям.

Т а б л и ц а 1

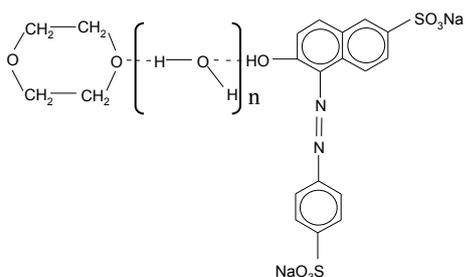
Степень извлечения красителей в системах гидрофильный растворитель – вода – сульфат аммония

Краситель	Экстрагент		
	Ацетон	Изопропиловый спирт	1,4-Диоксан
E102	96,6	94,4	88,0
E110	98,0	97,6	94,1
E122	99,2	99,1	98,8
E124	96,7	93,1	90,0
E129	98,6	98,9	97,8

Эффективность ацетона как экстрагента объясняется образованием протонированного гидрата растворителя, отличающегося повышенной реакционной способностью. Распределение красителей между ацетоном и водно-солевым раствором возможно с образованием ассоциатов, в том числе с участием «мостиков» воды. Экстракционные характеристики красителей повышаются в ряду E102 < E124 < E110 < E129 < E122, соответствующем снижению гидрофильности аналитов.

Повышенная сольватирующая способность 1,4-диоксана обусловлена его гидрофильностью и способностью образовывать водородные связи между ОН-группой красителя и эфирным атомом кислорода. В молекуле 1,4-диоксана атомы кислорода за счет особенности строения – наличия характерного «мостика» из  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  групп – проявляют взаимное влияние, в результате сольватация красителей осуществляется только одним атомом кислорода [5].

Сольватация и экстракция эфирами характеризуется образованием водородной связи между ОН-группой красителя и эфирным атомом кислорода:



Экстракция красителей спиртами менее эффективна, чем кетонами. Известно, что самоассоциация растворителя снижает вероятность образования водородных связей с экстрагентом. Спирты относятся к ассоциированным растворителям, однако в системах спирт – вода происходит ослабление энергии водородных связей между молекулами спирта [4].

Сольватация спиртами отличается от сольватации кетонами и эфирами и осуществляется преимущественно за счет свободных электронных пар атомов кислорода ОН-групп красителей и водорода ОН-групп спиртов [4].

Применение водорастворимых полимеров в жидкостной экстракции значительно расширяет возможности метода. В качестве экстрагентов для извлечения красителей нами применены кислородсодержащие водорастворимые полимеры – поли-N-винилпирролидон (ПВП,  $M_w = 1 \cdot 10^4$ ) и поли-N-винилкапролактан (ПВК,  $M_n = 2,9 \cdot 10^4$ ) и полиэтиленгликоли (ПЭГ) с молекулярной массой 5000 (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Степень извлечения красителей в системах раствор полимера – вода – сульфат аммония

Краситель	ПВК, (0,2 мас. %)*	ПВП, (0,2 мас. %)	ПЭГ-5000, (1 мас. %)
E102	87,5	93,9	94,6
E110	98,2	95,4	92,5
E122	99,5	97,2	98,4
E124	91,6	94,6	97,6
E129	99,4	96,0	97,4

\*) в скобках указано содержание полимера в экстракционной системе.

При экстракции красителей ПЭГ установлены закономерности, идентичные про-

цессам экстракции органическими растворителями. Полиэтиленгликоли наиболее эффективны для извлечения красителей E122 и E129, что связано с образованием комплексных соединений. Комплексообразование обусловлено гидрофобными взаимодействиями этиленовых групп ПЭГ с ароматическими кольцами красителя, а также с образованием водородных связей между кислородом полимера и ОН-группами красителя.

В системах с поли-N-виниламидами экстракция обусловлена образованием более или менее прочных сольватов за счет межмолекулярных Н-связей с участием поляризованных молекул воды в виде «мостиков»-ассоциатов между ОН-группой красителя и карбонильными группами полимера.

Более высокие коэффициенты распределения красителей E102 и E124 в присутствии ПВП по сравнению с экстракцией ПВК обусловлены сильной гидратацией молекул ПВК и красителей.

В результате проведенного исследования установлено, что экстракция красителей наиболее полно протекает из водных растворов сульфата аммония с применением в качестве экстрагента ацетона или растворов ПЭГ-5000 (1 мас. %), ПВК-29000 или ПВП-10000 (2 мас. %).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Болотов, В.М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение [Текст] / В.М. Болотов, А.П. Нечаев, Л.А. Сарафанова. - СПб: ГИОРД, 2008.
2. Мокшина, Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов [Текст] / Н.Я. Мокшина. - Воронеж.: 2007.
3. Коренман, Я.И. Экстракционно-хроматографическое определение сульфазокрасителей в водных растворах [Текст] / Я.И. Коренман, Н.Ю. Санникова, П.Т. Суханов, А.В. Колесник // Журн. аналит. химии. - 2010. - Т. 65. № 5. - С. 475 – 480.
4. Константинова, Н. А. Экстракционно-титриметрическое определение галоген- и аминокислотных кислот в водных растворах [Текст]: Дис. ...канд. хим. наук / Н.А. Константинова. - Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2003. - 160 с.