Brook rearrangement: efficient synthesis of organophosphates from ketones and aldehydes // *Tetrahedron Letters* Volume 56, Issue 24, 10 June 2015, Pages 3796-3798.

26. Katsuhiko Tomooka, Lan-Fang Wang, Nobuyuki Komine, Takeshi Nakai Enantioselective reactions of α -methoxybenzyl lithium generated by *t*-

BuLi/chiral bis(oxazoline) complex with aldehydes // *Tetrahedron Letters*, 1999, Volume 40, Issue 37, pp. 6813-6816.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОБАВКИ Е171 В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Рудометкина Татьяна Фёдоровна

*Канд. хим. наук, ассистент кафедры аналитической химии
Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, г.Москва*

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.63.177](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.63.177)

АННОТАЦИЯ

Для определения добавки Е 171 (диоксид титана) в пищевых продуктах использовали комплексообразование титана (IV) с реагентом диантипирилметан (ДАМ) в кислой среде. Реагент обладает высокой селективностью и чувствительностью и позволяет определять ионы титана без их предварительного отделения. Объектами исследования были: жевательная резинка Dirol COLORS XXL, шоколадные конфеты - драже M&M's, шоколад горький фигурный с декором, а также продукт декорирования кондитерских изделий - сахарная глазурь со вкусом рома, Минерализацию анализируемых объектов проводили путём термообработки с последующим сплавлением остатка солей с пиросульфатом калия и растворения плава. Правильность определения диоксида титана подтверждена методом добавок.

ABSTRACTS

For determination of food addition E171 (titanium dioxide) in food-stuffs has been used complexformation of titanium with diantipyrylmethane (DAM) as organic reagents. DAM is possessed of high selectivity and sensitivity and allows to determine of titanium (IV) without it separation. Objects of investigation were: chewing gum Dirol COLORS XXL, chocolate sweetmeats M&M's, bitter chocolate with decoration and product for decoration of cakes – sugar vanish with rum flavor,. Accuracy of determination titanium is confirmed by the Addition standard method.

Mineralisation of analytes carried out by thermal work with next fusion salts with potassium hydrogen sulphate.

Ключевые слова: титан, диантипирилметан, пищевая добавка Е 171, (диоксид титана), фотометрическое определение.

Key words: titanium, diantipyrylmethane, food addition E171 (titanium dioxide), fotometric determination .

На этикетках некоторых пищевых продуктов нередко можно встретить входящую в их состав добавку Е171 или диоксид титана, обычно используемую в качестве красителя белого цвета. Часто эта добавка входит в состав жевательной резинки, муки для полуфабрикатов (пельменей) , кондитерских изделий, быстрых завтраков и др. В соответствии со справочником А.С.Булдакова [3 с.49] в нашей стране использование диоксида титана в производстве пищевых продуктов **не разрешено**, но находит применение в косметических целях, упаковках продуктов. Издание [6 с.28], посвящённое новейшим данным исследования пищевых добавок, относит Е171 к разрешённым в России, но **опасным** пищевым добавкам, вызывающим болезни печени и почек. Справочник [8 с.43], упоминает о безопасности указанной добавки при употреблении в пищу, но замечает, что имеются данные о том, что она вызывает рак у животных, особенно при контакте её в виде нано частиц [9]. Однако многие производители продуктов в нашей стране вводят в состав пищевых продуктов эту добавку, ссылаясь на её безвредность и лёгкую выводимость из организма, как правило, не заботясь об отдалённых последствиях.

Французское национальное агентство санитарной безопасности пищевой продукции, окружаю-

щей среды и труда обнародовало данные 25 научных изысканий, которые доказали опасность диоксида титана.

В связи с имеющимися данными по негативному воздействию диоксида титана на внутренние органы человека и животных особенно актуален вопрос разработки методики определения этой пищевой добавки в продуктах питания. Целью настоящей работы явилось исследование возможности оперативного фотометрического определения добавки диоксида титана с помощью известного органического реагента в некоторых пищевых продуктах: жевательной резинке, шоколадных конфетах, сахарной глазури со вкусом рома.

Для фотометрического определения сотых и десятых долей процента диоксида титана было предложено немало реагентов. В их числе широко известный, пероксидный метод с молярным коэффициентом поглощения ($\epsilon = 700$), обладающий низкой чувствительностью и низкой селективностью по отношению к ионам железа, хрома, ванадия, молибдена[4 с.132, 7 с.121].

Среди предложенных органических реагентов следует упомянуть: тайрон ($\epsilon = 17000$), хромотроповую кислоту ($\epsilon = 15000$) и её производные, а также диантипирилметан ($\epsilon = 16000$). [4 с.123, 7 с.

142], обладающие более высокой чувствительностью.

Одним из наиболее широко используемых реагентов для фотометрического определения титана является диантипирилметан (ДАМ) [1,5,7], предложенный В. П. Живописцевым [5]. В отличие от хромотроповой кислоты, он является достаточно устойчивым реагентом, не разрушающимся кислотами и щелочами. Метод с использованием диантипирилметана наиболее селективен. Исследования показали, что для образования комплекса Ti-ДАМ при кислотности раствора 0,01-2М HCl достаточен 20-кратный избыток реагента, а изменение кислотности среды в указанных пределах не влияет на степень связывания титана в комплекс. Чувствительность метода составляет порядка 0,01 мкг/мл, что в несколько десятков раз превышает чувствительность пероксидного метода [4].

Определению не мешают: магний, алюминий, ванадий(IV), цинк, кадмий, марганец, медь, цирконий, РЗЭ, молибден, ниобий, тантал, хром(III), железо (II), и другие ионы металлов. Только железо (III) и V(V) мешают определению, но при их восстановлении до Fe(II) и V(IV), устраняется и эта помеха [1, 4]. Важным преимуществом метода является то, что титан можно определить в присутствии достаточно больших количеств фосфатов и фторидов. Это позволяет использовать реагент при анализе различных минеральных образцов от легированных сталей (при содержании от 0,005% и выше) [1] и природных объектов до сплавов и лигатур редких металлов [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты. Стандартный раствор титана, 0,5 мг/мл готовили растворением навески 0,0500 г порошка Ti (мет.), содержащего 99,9% титана, в 10 мл серной кислоты (1:1) при нагревании с последующим добавлением по каплям разбавленной (1:1) азотной кислоты для окисления Ti (III) до

Ti (IV). Полученный раствор упаривали до выделения паров SO_3 , охлаждали, количественно переносили в мерную колбу, ёмкостью 100 мл, и перемешивали. Раствор содержал 0,500 мг/мл Ti(IV). Для приготовления стандартного раствора титана, содержащего 0,010 мг/мл, аликвотную часть исходного стандартного раствора 2,0 мл разбавляли в мерной колбе 100 мл до метки водой, добавляя в раствор 20 мл 6М соляной кислоты. Полученный раствор содержал 10 мкг/мл Ti в 1,2 М HCl. 5%-ный раствор ДАМ в 1М соляной кислоте готовили из препарата квалификации «ч.д.а.». Стандартный раствор железа (III), содержащий 0,887 мг/мл Fe готовили из железа карбонильного (сод. не менее 99,9 % Fe), по точной навеске, растворяя, 0,0887 г препарата в соляной кислоте (1:1), окисляя азотной кислотой с последующим кипячением до удаления азотной кислоты и упариванием досуха. Соли растворяли с добавлением соляной кислоты при нагревании. Все используемые реагенты и кислоты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.». В качестве восстановителя использовали 1%-ный раствор аскорбиновой кислоты; катализатором реакции служил 1%-ный раствор сернокислой меди. Спектры поглощения реагента и комплекса снимали на спектрофотометре «СФ-104» (PGF 70). Оптическую плотность измеряли в стеклянных кюветках с толщиной слоя $\ell=1,0$ и 2,0 см на фотометре «КФК-3Ц» при 390 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис.1 комплекс Ti(IV) с ДАМ в присутствии избытка реагента имеет максимум поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 385 нм. Реагент не поглощает в видимой области спектра. Молярный коэффициент поглощения в условиях применения составил $\{\epsilon_{\text{Ti-ДАМ}} = (16,15 \pm 0,20) \cdot 10^3\}$.

A
0
 $\lambda, \text{нм}$
200 300 400 500 600

Рис.1. Спектр поглощения раствора 8, $35 \cdot 10^{-6}$ М Ti (IV) в присутствии 2, $57 \cdot 10^{-3}$ М раствора ДАМ

В отношении времени образования комплекса Ti(IV) -ДАМ в литературе нет единого мнения: оно варьируется от 30 до 60 мин и более. Для нахождения оптимального времени образования комплекса использовали ряд мерных колб, ёмкостью 25 мл, вводя в каждую из них по 35 мкг раствора Ti(IV),

по 2,5 мл 6М раствора соляной кислоты, по 1-2 капли раствора сернокислой меди, по 2,0 мл раствора ДАМ. Растворы разбавляли до метки водой и перемешивали. Оптическую плотность измеряли через различные интервалы времени после приготовления растворов. Результаты приведены в табл.1

Таблица 1.

Нахождение оптимального времени образования комплекса

Ti, мкг	Время после приготовления растворов, мин.					
	20	30	40	60	90	180
35	0,430	0,445	0,455	0,471	0,470	0,476

Данные, приведённые в табл.1, показывают, что оптимальное время образования комплекса составляет 60 мин.

Исследования по влиянию кислотности проведения реакции показали, что оптическая плотность комплексного соединения постоянна в интервале 0,05 – 2,5 М по соляной кислоте (более высокие содержания не изучали). Нами была выбрана кислотность проведения реакции 0,65М по HCl.

На основании литературных данных, известно [4,5,7], что большинство сопутствующих элементов не мешают определению титана, кроме железа (III), влияние которого устраняли восстановлением его до Fe(II) аскорбиновой кислотой. (см. табл.2). Как видно из табл. 2, определению 20 мкг титана с ДАМ не мешает, по крайней мере, (0,887× 5) 4,435 мг Fe(III), т.е. более чем 220-кратные количества железа(III). Фактор селективности по железу составляет 220.

Таблица 2.

Определение фактора селективности реакции по железу (III) в присутствии 5,0 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты

Содержание Ti ⁴⁺ , мкг	Объём станд. раствора содерж. 0,887 мг/мл Fe ³⁺ , мл	A ³⁹⁰ , $\ell=2,0$
20,0	1,0	0,536
20,0	2,0	0,543
20,0	3,0	0,546
20,0	4,0	0,541
20,0	5,0	0,536

Построение градуировочного графика. В ряд мерных колб, ёмкостью 25 мл отбирали стандартный раствор титана, содержащий 0,010 мг/мл: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл, добавляли по 2,5 мл 6М раствора соляной кислоты, по 1-2 капли раствора сернокислой меди, по 1,0 мл раствора аскорбиновой кислоты и по 2,0 мл раствора ДАМ, перемешивая после добавления каждого реагента, разбавляли до метки водой, перемешивали и через 60 мин измеряли оптическую плотность полученных растворов относительно холостой пробы, содержащей все реагенты, и строили градуировочный график.

В качестве объектов исследования были выбраны продукты, на этикетках которых была указана добавка E171, входящая в их состав:

1. Жевательная резинка Dirol COLORS XXL «Ассорти фруктовых вкусов» без сахара. Производства ООО «МОН ДЭЛИС РУСЬ» г. Покров, Владимирская обл., Петушинский район.

2. Драже M&Ms с молочным шоколадом, покрытое хрустящей разноцветной глазурью. Производства ООО «Марс» Россия, г. Ступино, Московская обл.

3. Шоколадная конфета «КОНФАЭЛЬ БУЛЬДОГ» Шоколад горький фигурный. Производитель ООО «Конфозель Коллекция» Россия г. Солнечногорск, Московская обл.

4. Сахарная глазурь со вкусом рома. Изготовитель: ООО «ХЛЕБЗЕРНОПРОДУКТ», Россия, Ростовская обл., г. Таганрог. Произведено для ГК Pudoff, г. Москва.

Назначение: Для отделки и декорирования поверхности тортов, кексов, рулетов, печенья, пирожных, булочек, куличей и т.д.

Пробы анализируемых объектов подвергали предварительной минерализации в соответствии с ГОСТ 26929-94 [2].

Навеску анализируемого образца, массой 0,5-2,0 г помещали в фарфоровый тигель, нагревали до обугливания, не допуская воспламенения, на газовой горелке; после обугливания оставляли прокаливаться до образования белой или сероватой золы (в течение 0,5-1 ч). Охлаждали тигель до комнатной температуры и добавляли 1,0-1,5 г H₂SO₄. Сплавляли остаток при 500 °С до прекращения вспенивания и получения прозрачного однородного плава (4-6 мин). Охлаждали тигель с плавлением до комнатной температуры и выщелачивали плав водой, переносили содержимое тигля в термостойкий стакан, добавляли 30 мл воды и 4 мл конц. HCl и нагревая на песочной бане до полного растворения плавления, доводя раствор до кипения. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, переносили в мерную колбу, ёмкостью 50 -100 мл, разбавляли до метки водой и перемешивали. Аликвотную часть каждого из полученных растворов, содержащую 5-40 мкг титана, использовали для определения диоксида титана, производя все операции, как указано при построении градуировочного графика. Полученные результаты представлены в табл.3.

Таблица.3

Результаты анализа различных образцов на добавку E171(TiO₂)

Образец	Среднее сод. % (P=0,95; n=3)	Примечание
Dirol colors XXL	0,136±0,014	Получено из разных таблеток одного цвета
Драже M&M's	0,183±0,005	Получено из разных драже одного цвета
Конфаэль «Бул- дог»	0,070±0,011	Получено из кусочков шоколада с покрытием раз- ных окрасок
Сахарная глазурь	0,474±0,014	

Проверка правильности результатов анализа методом добавок

Для проверки правильности к аликвотным частям образцов, содержащим 20-25 мкг титана добавляли по 1,0 - 1,5 мл стандартного раствора титана, с содержанием 10 мкг/мл Ti и все необходимые реагенты для образования комплекса.

Измеряли оптическую плотность в условиях построения градуировочного графика. Результаты приведены в табл.4. Полученные результаты подтверждают правильность результатов анализа.

Таким образом, показана возможность оперативного фотометрического определения добавки E171 в пищевых продуктах.

Таблица 4.

Проверка правильности результатов анализа методом добавок

Образец	Сод. Ti в аликв. части анал. р-ра, мкг	Добавка ст. р-ра Ti, мкг	Получено, мкг титана	Получено до- бавка, мкг. (P=0,95;n=3)
Dirol colors XXL	22,3	10,0	1) 32,5	10,27
	22,6	10,0	2) 32,1	9,87
	21,9	10,0	3) 32,3	10,07
	Ср. 22,23		Ср. 32,3	10,07±0,5
M&M's	21,56	15,0	1) 36,48	14,78
	21,85	15,0	2) 36,71	15,01
	21,70	15,0	3) 36,62	14,92
	Ср. 21,70		Ср. 36,6	14,9±0,3
Конфаэль «Бул- дог»	7,10	10,0	17,20	10,16
	6,85	10,0	16,91	9,87
	7,16	10,0	17,28	10,24
	Ср. 7,04		Ср. 17,13	10,09±0,48
Сахарная глазурь	20,35	10,0	1) 30,31	10,05
	20,25	10,0	2) 30,10	9,84
	20,18	10,0	3) 30,29	10,03
	Ср. 20,26		Ср. 30,23	9,97±0,29

Список литературы

- ГОСТ 12356-81. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения титана.
- ГОСТ 26929-94. Сырьё и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов.
- Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник. СПб: Ut, 1996. - 240 С.
- Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966. 412 С. 142-144.
- Живописцев. В. П. Применение диантипирилметана в аналитической химии. (Обзор) // За-водск. лаб. 1965. Т.31, №9, С. 1043-1048.

6.Ефремов О.В. Осторожно: вредные продукты! Новейшие данные, актуальные исследования. СПб. Вектор, 2011. - 160 С.

7.Малютин Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М., Металлургия, 1988. -240 С.

8.Стейтем Б. Чем нас травят? Полный справочник вредных, полезных и нейтральных веществ, которые содержатся в пище, косметике, лекарствах. СПб: Прайм-Еврознак. 2010.-319 С.

9. Winkler H.Ch. Tina N., Hanspeter N. // J. Nano-biotechnol. 2018. V.10. №12, P. 3.