

УДК 543.25

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ВУАЛИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГРАФЕНОМ И ФИТОСИНТЕЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА КОБАЛЬТА, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТАРТРАЗИНА (E102) И КРАСНОГО ОЧАРОВАТЕЛЬНОГО (E129)

© 2023 г. М. А. Бухаринова^а, Е. И. Хамзина^а, В. Ю. Колотыгина^а, Н. Ю. Стожко^а *

^аУральский государственный экономический университет
ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45, Екатеринбург, 620144 Россия

*e-mail: sny@usue.ru

Поступила в редакцию 19.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Предложен вольтамперометрический сенсор на основе углеродной вуали, модифицированной графеновыми нанопластинами и фитосинтезированными наночастицами оксида кобальта Co_3O_4 , для определения тартразина (E102) и красного очаровательного АС (E129). Использование композитного наномодификатора способствует увеличению и лучшему разделению токов окисления азокрасителей при их совместном присутствии. Процесс окисления азокрасителей является необратимым, двухэлектронным и имеет смешанную природу. Для сенсора характерен низкий предел обнаружения: 30 нМ для E102 и 27 нМ для E129, а в инверсионном режиме 16 и 3 нМ соответственно. Диапазон определяемых концентраций красителей составляет 0.1–15 мкМ. Сенсор успешно использован в анализе фруктовых желе и напитка. Достоинствами разработанного сенсора являются высокие метрологические и эксплуатационные характеристики, простота изготовления и низкая стоимость.

Ключевые слова: азокрасители, электрохимический сенсор, графен, оксидные наночастицы, фитосинтез, пищевые продукты.

DOI: 10.31857/S0044450223120022, **EDN:** EEEULI

Азокрасители – группа синтетических органических соединений, отличительной особенностью которых является наличие в молекулярной структуре хромофорной азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$). Более половины мирового производства красителей приходится на азокрасители [1], исходным сырьем для производства которых служит нефть. Азокрасители широко используются в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Благодаря своей стойкости к свету и изменениям pH, доступности и низкой стоимости синтетические красители более популярны, чем натуральные красители. Азокрасители могут вызывать аллергические реакции, астму, развитие онкологических заболеваний, проблемы с желудочно-кишечным трактом, повышенную возбудимость и гиперактивность у детей [2]. Потенциальная канцерогенность азокрасителей накладывает ограничения на их использование. Европейское агентство по безопасности пищевых продуктов (EFSA) установило допустимые суточные дозы для пищевых синтетических красителей, например для

тартразина (E102) – 7.5 мг/кг и красного очаровательного (E129) – 7 мг/кг массы тела [3, 4]. В соответствии с нормативами СанПиН 2.3.2.1293-03 “Гигиенические требования по применению пищевых добавок” [5] содержание красителей E102 и E129 в безалкогольных ароматизированных напитках, а также в твердых биологически активных добавках к пище не должно превышать 100 мг/кг, в кондитерских изделиях – 300 мг/кг.

Для придания более яркого, привлекательного и аппетитного вида в состав продуктов питания и напитков вводят несколько синтетических красителей, что обуславливает необходимость одновременного определения двух и более красителей. Наиболее часто в пищевых продуктах можно встретить пары: тартразин–солнечный закат и тартразин–красный очаровательный. Для контроля содержания азокрасителей используют различные методы, такие как хроматография (твердофазная, тонкослойная, высокоэффективная жидкостная), спектрофотометрия, капиллярный электрофорез. К недостаткам данных методов следует от-

нести длительность и высокую стоимость анализа, необходимость привлечения высококвалифицированного персонала, невозможность быстрого анализа “на месте”, а также ограничения и трудности одновременного определения нескольких красителей из-за перекрывания аналитических сигналов. Среди подходов к обнаружению азокрасителей электрохимические методы заслуживают особого внимания благодаря высокой чувствительности и избирательности, низкой стоимости и экспрессности анализа. Разделение сигналов красителей по потенциалам в разных вариантах метода вольтамперометрии делает этот метод селективным и востребованным в многокомпонентном анализе. Снизить пределы обнаружения красителей до 10^{-10} – 10^{-9} М позволяет метод инверсионной вольтамперометрии за счет концентрирования красителей на поверхности электрода [6–8].

При определении тартразина совместно с другими красителями используют электроды, модифицированные различными углеродными материалами: графитовой пудрой [9], углеродными нанотрубками [10], углеродной сажой [11], восстановленным оксидом графена [12]; наноматериалами: наностержнями MnO_2 [13], нанолитами WS_2 и наночастицами алмаза [14]. Насколько нам известно, существуют лишь несколько сенсоров для одновременного определения тартразина и красного очаровательного. К ним относятся сурьмяный пленочный электрод [15], угольный пастовый электрод, модифицированный комплексами кобальта [16], и стеклогуглеродный электрод, модифицированный композитом, включающем многостенные углеродные нанотрубки, ионную жидкость и оксид графена [6]. Несмотря на приемлемую чувствительность этих электродов, можно отметить недостаточную воспроизводимость сигналов [16], необходимость очистки и обновления рабочей поверхности через несколько измерений [15], а также сложность и ненадежность закрепления композита на гладкой электродной поверхности [6]. Для устранения этих недостатков необходимы новые сенсоры на основе современных материалов и “зеленых” технологий.

В качестве эффективной электродной платформы для прочного закрепления модификатора целесообразно использовать углеродную вуаль. В литературе встречаются и другие названия этого материала, а именно: углеродная бумага, углеволоконный материал. Углеродная вуаль представляет собой 3D материал, состоящий из коротких углеродных волокон, соединенных полимерным связующим. Этот материал имеет хорошую электропроводность, большую площадь поверхности, низкий остаточный ток и совместим с масштабируемой технологией горячего ламинирования, производящей планарные электроды [17]. В настоящее

время известны всего лишь несколько электрохимических сенсоров на основе модифицированной углеродной вуали для определения азокрасителей [9, 18], а углеволоконный сенсор для одновременного определения тартразина и красного очаровательного не описан в литературе.

Для улучшения электрического контакта между волокнами, увеличения площади активной поверхности, усиления адсорбционной способности углеродную вуаль модифицируют наноматериалами. Среди многообразия наноматериалов особое внимание привлекают двумерные углеродные наноматериалы и оксиды переходных металлов, в частности графен и оксид кобальта, которые отличаются химической стабильностью, уникальными электрическими и каталитическими свойствами. Благодаря мезопористой структуре с большим количеством активных центров наночастицы оксида кобальта имеют высокую адсорбционную способность и фотокаталитическую активность при деградации красителей [19, 20]. В последнее время для синтеза оксидных наночастиц все чаще стали использовать экологичный и дешевый “зеленый” синтез на основе растительных экстрактов вместо вредных органических реагентов и токсичных восстановителей. Фитохимические вещества, содержащиеся в растениях, выступают в роли стабилизаторов, редуцирующих и блокирующих агентов, препятствующих агрегации и способствующих стабилизации наночастиц [21]. Можно ожидать, что использование композита из электроактивных фитосинтезированных наночастиц оксида кобальта и наноразмерных листов графена обеспечит проявление синергетического и сенсibiliзирующего эффекта при определении азокрасителей.

Цель настоящего исследования – разработка высокочувствительного и селективного вольтамперометрического сенсора на основе углеродной вуали, модифицированной графеновыми наночастицами (**Гр**) и фитосинтезированными наночастицами оксида кобальта, для определения пищевых азокрасителей тартразина и красного очаровательного в пищевых продуктах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Графеновые нанопластины (Русграфен, Россия), ацетат кобальта (Реахим, Россия), гексацианоферрат калия (Реахим, Россия), тартразин ($\geq 85\%$, Merk, Германия), красный очаровательный АС (80%, Merk, Германия), гидрофосфат натрия (Вектон, Россия), дигидрофосфат калия (НеваРеактив, Россия), ацесульфам калия (Реаторг, Россия), циклаам натрия (Foodchem, Китай), цитрат натрия (Реахим, Россия), лимонная кислота (Химреактивснаб, Россия), яблочная кислота (НеваРеактив, Россия), глюкоза (НеваРеактив, Россия), фруктоза (ЛенРеактив,

Россия). В качестве реальных объектов использовали пищевые продукты (фруктовое желе и напитки), приобретенные в магазине.

Методика эксперимента. Фитосинтез наночастиц оксида кобальта (Co_3O_4) осуществляли согласно методике, описанной в работе [22]. Водные дисперсии графеновых нанопластин получали ультразвуковым диспергированием в течение 15 мин. Аналогичным образом готовили суспензию наночастиц оксида кобальта с концентрацией 1 мг/мл. Водные дисперсии смеси графена и оксида кобальта готовили путем добавления к графеновым нанопластинам определенных объемов суспензии наночастиц оксида кобальта и дистиллированной воды до 5 мл. Полученную дисперсию обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин. Электрод из углеродной вуали (УВЭ) ($S = 18 \text{ мм}^2$) модифицировали капельным способом, сушили под лампой до полного испарения воды, хранили при комнатной температуре.

Для электрохимических измерений использовали потенциостат/гальваностат $\mu\text{Autolab Type III}$ (Metrohm AG, Швейцария) и трехэлектродную ячейку. Немодифицированный и модифицированные УВЭ выполняли функцию рабочих электродов. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (Metrohm AG, Швейцария) и углеродный стержень в качестве вспомогательного электрода. Использование электрохимического программного обеспечения NOVA 2.1.5 (Metrohm, Швейцария) позволило провести коррекцию базовой линии. Циклические, линейные и дифференциально-импульсные вольтамперограммы красителей регистрировали при скорости сканирования 50 мВ/с. pH фосфатного буферного раствора, используемого в качестве фонового электролита, контролировали с помощью pH/иономеров TA-Ion (Томьяналит, Россия).

Пищевые продукты анализировали без предварительных операций разделения. Фруктовое желе доводили до жидкого состояния на водяной бане при 60°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы электрохимического превращения красного очароватального (E129) и тартразина (E102), зарегистрированные с использованием немодифицированного и модифицированных электродов на основе углеродной вуали. Окисление красного очароватального и тартразина происходит при 0.856 и 1.037 В на УВЭ и при 0.816 и 1.057 В на Co_3O_4 -Гр/УВЭ соответственно. В результате модифицирования УВЭ величина сигналов красителей возросла практически в 3.5 раза, а разность потенциалов между пиками красителей увеличилась со 181 до 241 мВ, что обеспечивает лучшую

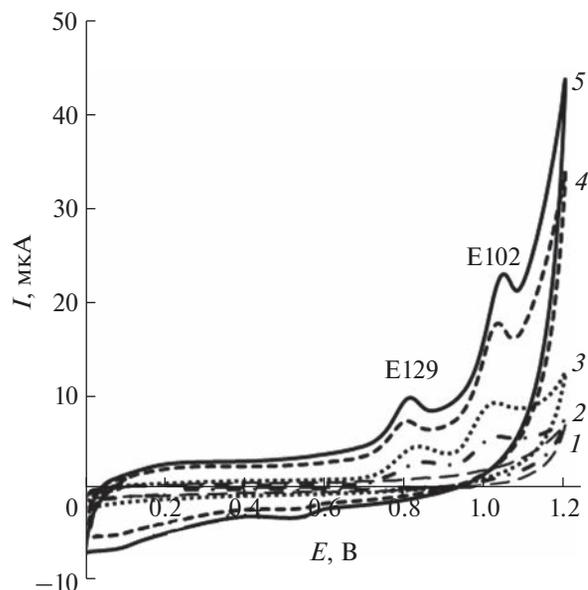


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные с использованием УВЭ (1, 2), Co_3O_4 /УВЭ (3), Гр/УВЭ (4) и Co_3O_4 -Гр/УВЭ (5) в отсутствие красителей (1) и в присутствии 10 мкМ E102 и 5 мкМ E129 (2–5). Фон: фосфатный буферный раствор с pH 5, $\nu = 50 \text{ мВ/с}$.

разрешающую способность при их определении при совместном присутствии.

Влияние количества модификатора (графена и наночастиц оксида кобальта) на величину сигналов азокрасителей иллюстрирует рис. 2. Токи пиков (I_p) окисления красителей E102 и E129 возрастают плавно с увеличением массы графена на поверхности УВЭ. При 75 мкг графена на УВЭ токи окисления обоих красителей максимальны (рис. 2а). Как видно из рис. 2б, с увеличением массовой доли наночастиц оксида кобальта в композитном модификаторе ток окисления обоих красителей возрастает, а начиная со значения $\omega = 0.4 \text{ мас. \%}$, практически не изменяется. Далее для получения Co_3O_4 -Гр/УВЭ использовали композитный модификатор состава 75 мкг графеновых нанопластин и 0.3 мкг (0.4 мас. %) наночастиц Co_3O_4 .

Электронно-транспортные свойства немодифицированной и модифицированной разными способами углеродной вуали оценивали с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии. Диаграммы Найквиста для разных электродов представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, сопротивление переносу электронов, соответствующее полукругу на диаграммах Найквиста, уменьшается в ряду электродов УВЭ > Co_3O_4 /УВЭ > Гр/УВЭ > Co_3O_4 -Гр/УВЭ. Положительное влияние нанокompозита на электронно-транспортные свойства углеродной вуали, по-видимому, обусловлено улучшением элект-

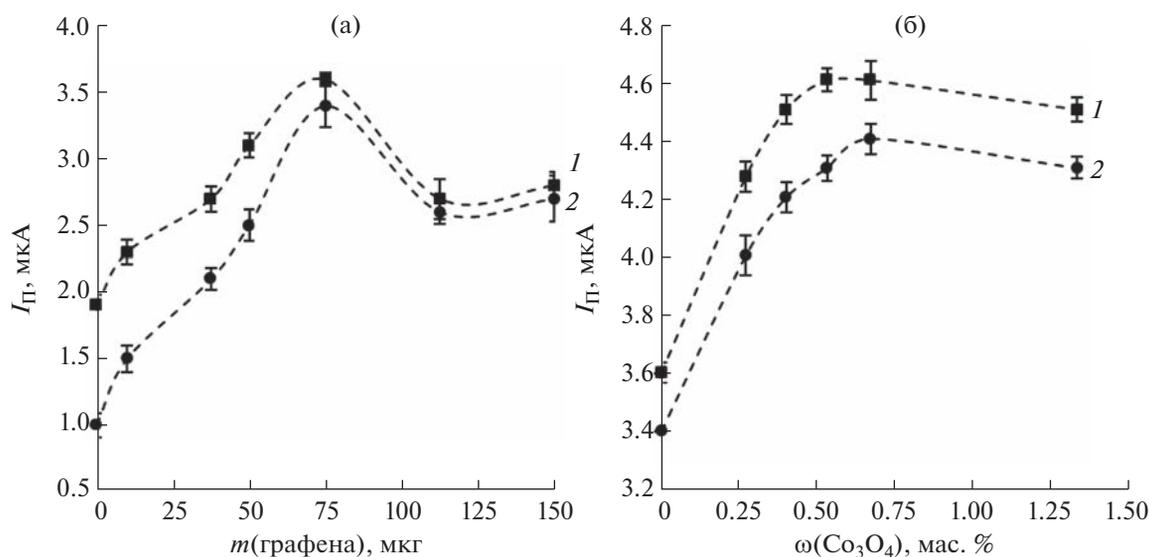


Рис. 2. Влияние количества графена и оксида кобальта в композитном модификаторе на сигнал 10 мкМ E102 (1) и 5 мкМ E129 (2).

трического контакта между углеродными волокнами, увеличением площади поверхности и количества поверхностно-активных групп, обеспечивающих быстрый перенос заряда.

Для оценки активной площади поверхности электродов получили циклические вольтамперограммы стандартного окислительно-восстановительного зонда 1.0 мМ гексацианоферрата железа(II) в 0.1 растворе М КСl (рис. 4а). Разность по-

тенциалов пиков составила 520 и 140 мВ для немодифицированного УВЭ и модифицированного Co_3O_4 -Гр/УВЭ, что свидетельствует о необратимом электроокислении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для оценки эффективной площади поверхности электродов применили хроноамперометрию. Используя величины наклонов графиков $I = f(t^{-1/2})$ (рис. 4б) и уравнение Коттрелла, рассчитали электроактивную площадь немодифицированного УВЭ и модифицированного Co_3O_4 -Гр/УВЭ. Для УВЭ она составляет 20.5 mm^2 , а для Co_3O_4 -Гр/УВЭ – 30.1 mm^2 , что в 1.5 раза больше, чем для УВЭ.

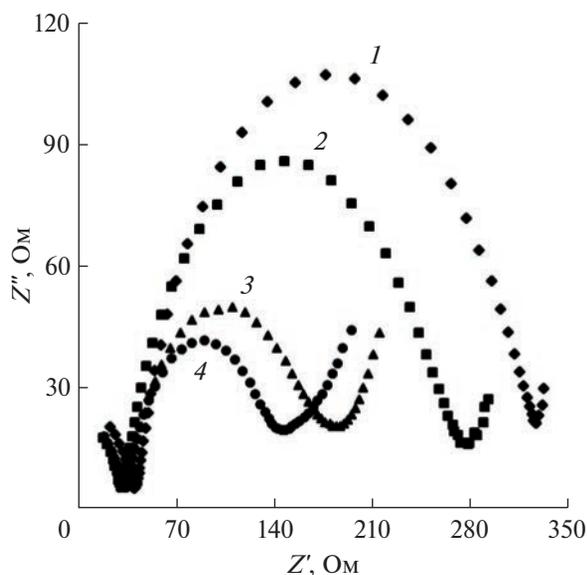


Рис. 3. Экспериментальные диаграммы Найквиста для разных электродов: УВЭ (1), Co_3O_4 /УВЭ (2), Гр/УВЭ (3), Co_3O_4 -Гр/УВЭ (4) в присутствии 5 мМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в 0.1 М КСl, $E = 0.2$ В.

Влияние кислотности фосфатного буферного раствора, используемого в качестве фонового электролита, на процесс электроокисления E102 и E129 изучали в диапазоне pH 4–8. Увеличение pH сопровождается смещением потенциалов пиков (E_p) тока окисления обоих красителей в катодную область (рис. 5а). Наклоны зависимостей $E_p = f(\text{pH})$ равны 0.055 и 0.054 В/pH для E102 и E129 соответственно. Полученные значения близки к теоретическому Нернстовскому наклону (0.059 В/pH) и свидетельствуют об участии одинакового количества протонов и электронов в реакции. Токи окисления азокрасителей увеличиваются при возрастании pH от 4 до 5 и достигают максимального значения при pH 5 (рис. 5б). Дальнейшее увеличение pH от 5 до 8 сопровождается снижением тока окисления красителей, поэтому все последующие исследования проводили при pH 5.

Для установления природы процесса электроокисления азокрасителей E102 и E129 изучали влияние скорости сканирования потенциала на

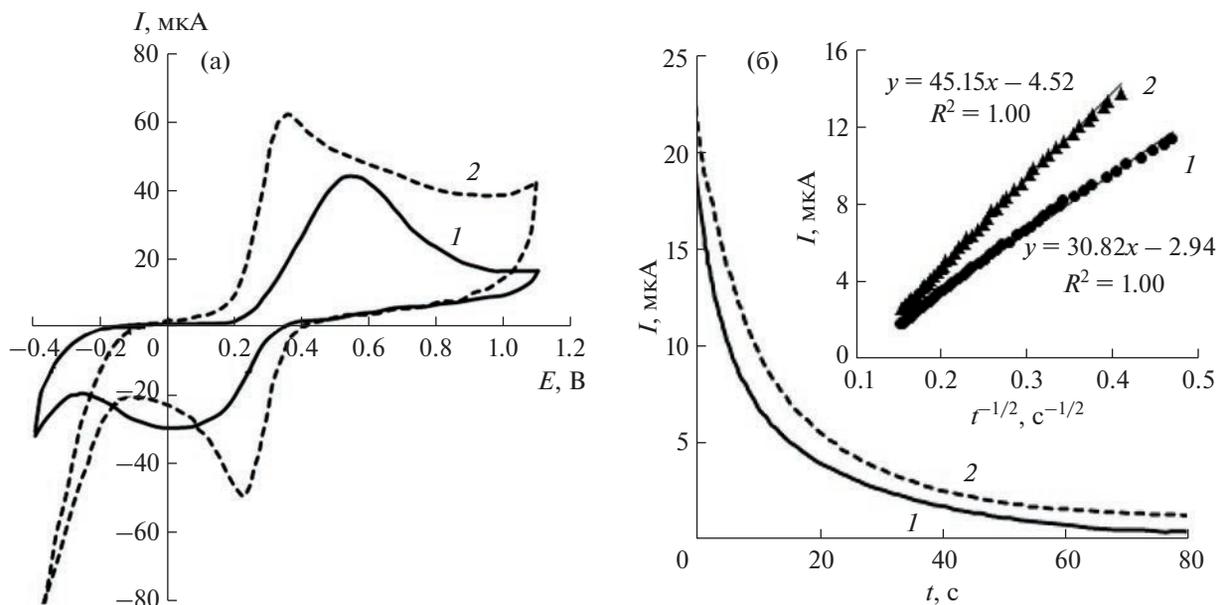


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ в 0.1 М КСl (а), хроноамперограммы 1.0 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$ на немодифицированном УВЭ (1) и модифицированном Co_3O_4 -Гр/УВЭ (2). Вставка: зависимости $I = f(t^{-1/2})$, полученные из хроноамперометрических измерений (б).

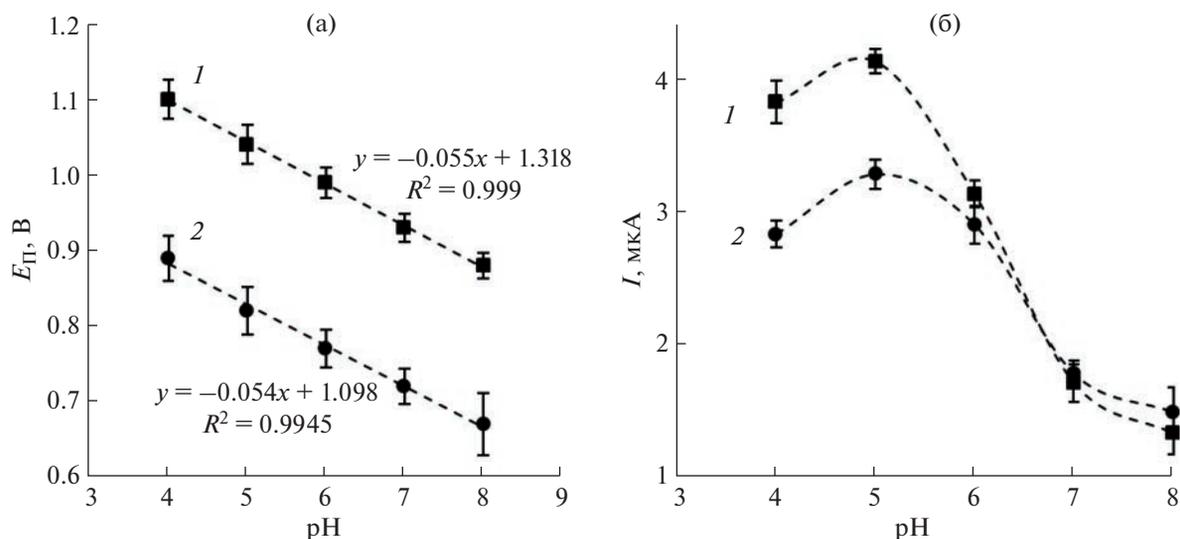


Рис. 5. Влияние рН фонового электролита на параметры сигналов электроокисления 10 мкМ E102 (1) и 5 мкМ E129 (2).

анодные токи красителей. На рис. 6 представлены анодные вольтамперограммы красителей, полученные при разной скорости сканирования потенциала от 25 до 300 мВ/с. Линейная зависимость токов окисления E102 и E129 от скорости развертки потенциала (уравнения (1) и (2)) свидетельствует об адсорбционно контролируемой природе электрохимического процесса:

$$I_p (\mu A) = 1.32 + 35.41v (\text{В/с}), \quad R^2 = 0.9731, \quad (1)$$

$$I_p (\mu A) = 0.65 + 36.42v (\text{В/с}), \quad R^2 = 0.9933. \quad (2)$$

Характер электродного процесса дополнительно оценивали с использованием критерия Семерано (наклон зависимости $\ln I_p = f(\ln v)$). Как известно, для чисто диффузионно-контролируемых процессов этот критерий равен 0.5, а для чисто адсорбционных – 1. В соответствии с уравнениями (3) и (4) значения критерия Семерано для процесса электроокисления E102 и E129 составляют 0.69 и 0.84 соответственно:

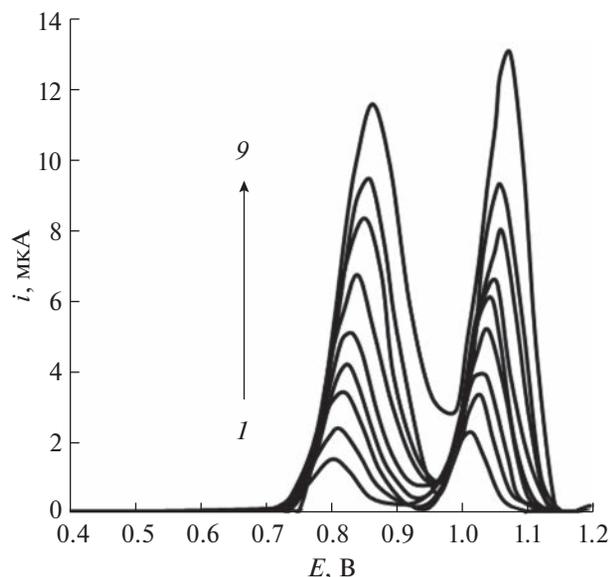


Рис. 6. Линейные вольтамперограммы 10 мкМ E102 и 5 мкМ E129 на Co_3O_4 -Гр/УВЭ, зарегистрированные при различной скорости развертки потенциала: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100, 5 – 125, 6 – 150, 7 – 200, 8 – 250, 9 – 300 мВ/с.

$$\ln I_{\text{п}} (\text{мкА}) = 0.69 \ln v (\text{В/с}) + 3.23, \quad R^2 = 0.9798, \quad (3)$$

$$\ln I_{\text{п}} (\text{мкА}) = 0.84 \ln v (\text{В/с}) + 1.49, \quad R^2 = 0.9942. \quad (4)$$

Полученные значения критерия Семерано являются промежуточными между 0.5 и 1, поэтому можно предположить, что электродный процесс имеет смешанную природу, причем в процессе окисления E129, по-видимому, превалирует адсорбция.

Наблюдается смещение потенциала окисления E102 и E129 в положительную область с возрастанием скорости развертки потенциала согласно уравнениям (5) и (6) соответственно:

$$E_{\text{п}} = 1.1057 + 0.0258 \ln v (\text{В/с}), \quad R^2 = 0.9815, \quad (5)$$

$$E_{\text{п}} = 0.8972 + 0.0282 \ln v (\text{В/с}), \quad R^2 = 0.9660, \quad (6)$$

что указывает на необратимый характер процесса.

Красители E102 и E129 определяли методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. В результате изучения влияния дифференциально-импульсных параметров на аналитические сигналы E102 и E129 в смеси (10 мкМ каждого красителя) установили, что значения амплитуды и длительности импульса в диапазоне 25–100 мВ (мс) практически не влияют на разделение сигналов красителей, а максимальный ток окисления E102 и E129 зарегистрировали при амплитуде импульса 75 мВ и длительности импульса 50 мс.

Вольтамперограммы E129 в различных концентрациях в присутствии 1 мкМ E102 с коррекцией базовой линии представлены на рис. 7. Зависимость величины пика тока окисления E129 от концентрации линейна в двух диапазонах 0.1–2.5 мкМ и 2.5–15 мкМ (рис. 7, вставка). Предел обнаружения, рассчитанный для первого диапазона, составил 27 нМ.

Вольтамперограммы E102 в различной концентрации в присутствии 1 мкМ E129 представлены на рис. 8. Зависимость величины пика тока окисления E102 от концентрации линейна в двух диапазонах 0.1–2.5 мкМ и 2.5–15 мкМ (рис. 8, вставка). Предел обнаружения, рассчитанный для первого диапазона, составил 30 нМ.

На рис. 9 представлены дифференциально-импульсные вольтамперограммы смеси E102 и E129 при одновременном изменении концентрации красителей. Токи пиков окисления красителей возрастают линейно при увеличении концентрации как E102, так и E129 в двух диапазонах 0.1–2.5 мкМ и 2.5–15 мкМ. Пределы обнаружения, рассчитанные для первого диапазона, составили 33 и 29 нМ для E102 и E129 соответственно. Как видно из табл. 1, чувствительность существенно не изменилась при одновременном варьировании концентрации красителей, что доказывает возможность их совместного определения.

Для снижения предела обнаружения часто используют вариант инверсионной вольтамперометрии. Установили, что накопление красителей на Co_3O_4 -Гр/УВЭ в течение 180 с при +0.3 В позволяет снизить предел обнаружения до 3.3 нМ для E129 и до 16 нМ для E102, а так же повысить чув-

Таблица 1. Аналитические характеристики Co_3O_4 -Гр/УВЭ при одновременном определении E102 и E129

Аналит	ЛД, мкМ	ПО, мкМ	Чувствительность, мкА/мкМ
E102 при $c(\text{E129}) = \text{const}$	0.1–2.5,	0.030	2.37
E129 при $c(\text{E102}) = \text{const}$	2.5–15		
E102 одноврем.		0.033	2.37
E129 одноврем.		0.029	2.87

Используемые сокращения: ЛД – линейный диапазон, ПО – предел обнаружения.

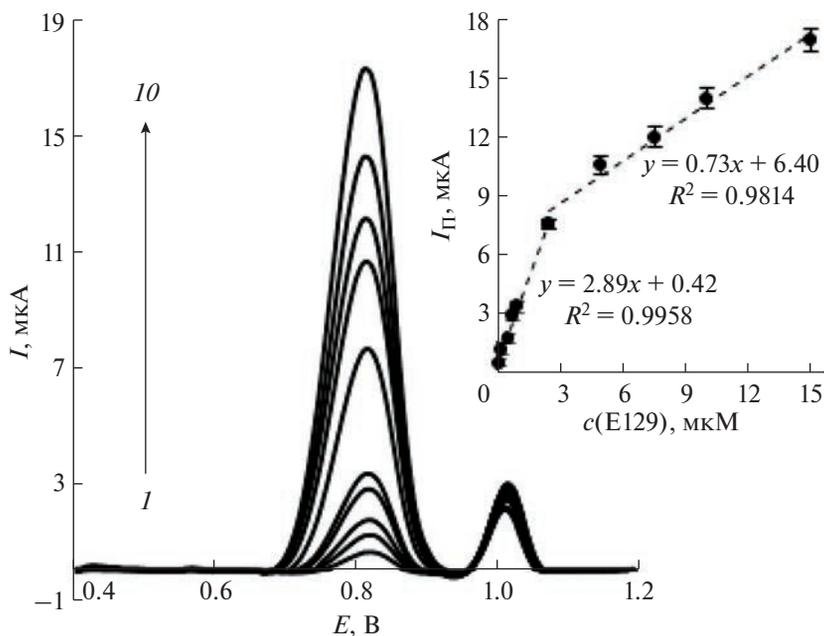


Рис. 7. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы E129 в различной концентрации (1 – 0.1, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1.0, 6 – 2.5, 7 – 5.0, 8 – 7.5, 9 – 10, 10 – 15 мкМ) в присутствии 1 мкМ E102 на Co_3O_4 -Гр/УВЭ. Фон – фосфатный буферный раствор с pH 5, $\nu = 50$ мВ/с. Вставка: линейная зависимость $I_p = f(c(\text{E129}))$.

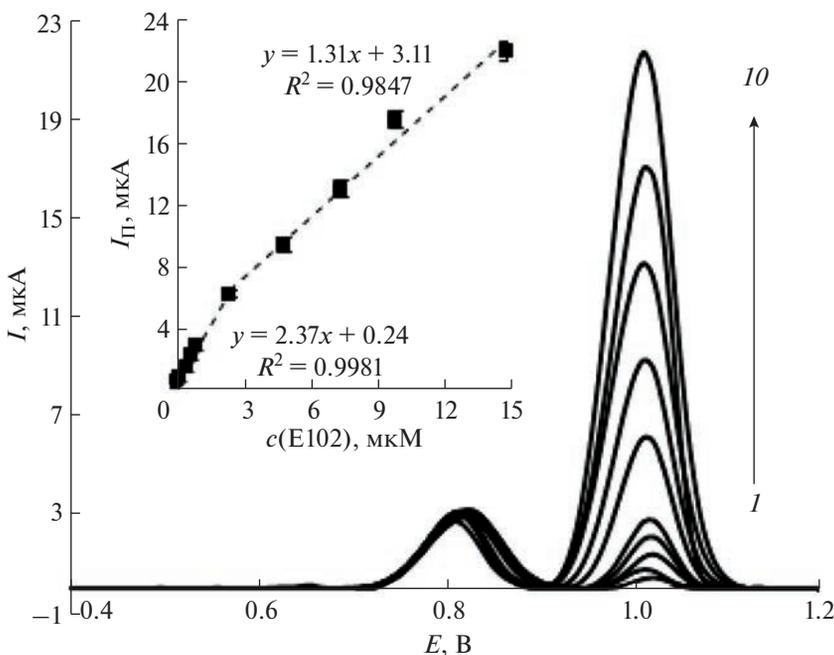


Рис. 8. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы E102 в различной концентрации (1 – 0.1, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1.0, 6 – 2.5, 7 – 5.0, 8 – 7.5, 9 – 10, 10 – 15 мкМ) в присутствии 1 мкМ E129 на Co_3O_4 -Гр/УВЭ. Фон – фосфатный буферный раствор с pH 5, $\nu = 50$ мВ/с. Вставка: линейная зависимость $I_p = f(c(\text{E102}))$.

ствительность до 29.6 мкА/мкМ для E129 и до 6.2 мкА/мкМ для E102.

В табл. 2 приведены аналитические характеристики сенсоров для одновременного определения

E102 и E129. Сравнительный анализ показывает, что аналитические характеристики Co_3O_4 -Гр/УВЭ лучше других сенсоров. Разработанный сенсор характеризуется удовлетворительной повторяемо-

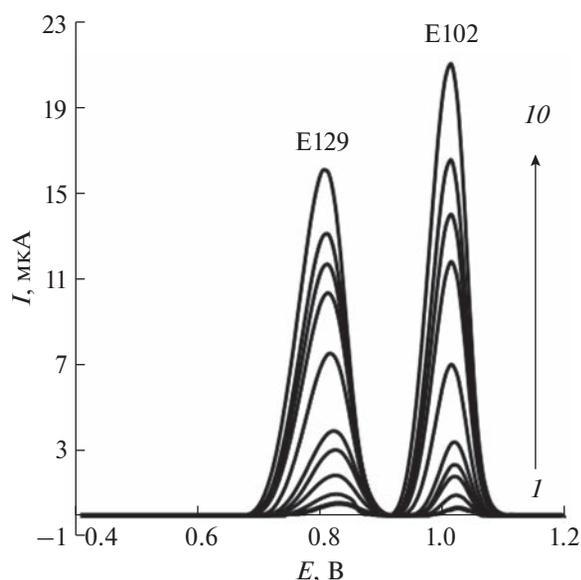


Рис. 9. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы E102 и E129 в различных концентрациях при совместном присутствии (1 – 0.1, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1.0, 6 – 2.5, 7 – 5.0, 8 – 7.5, 9 – 10, 10 – 15 мкМ) на Co_3O_4 -Гр/УВЭ. Фон – фосфатный буферный раствор с pH 5, $\nu = 50$ мВ/с.

стью ($s_r < 3.5\%$, $n = 10$) и межэлектродной воспроизводимостью ($s_r < 6.8\%$, $n = 10$) при регистрации дифференциально-импульсных вольтамперограмм в присутствии 10 мкМ E102 и 5 мкМ E129.

Мешающее влияние различных веществ, входящих в состав исследуемых фруктовых напитков и желе, оценивали по изменению аналитических сигналов 10 мкМ E102 и 5 мкМ E129, регистрируемых с помощью Co_3O_4 -Гр/УВЭ. Установили, что 400-кратный избыток цикламата натрия, 600-кратный избыток ацесульфамата калия, 800-кратный избыток цитрата натрия, 900-кратный избыток яблочной кислоты и 1000-кратные избытки лимонной кислоты, фруктозы и глюкозы не мешают определению E102 и E129 при совместном присутствии.

Разработанный сенсор апробировали на образцах фруктового напитка и желе. Результаты определения красителей E102 и E129 представлены в табл. 3. Согласно полученным данным, содержание E102 и E129 в образцах не превышает 23 и 63 мкМ соответственно. Эти значения значительно ниже максимально допустимых уровней, рекомендованных объединенным комитетом экспертов FAO/WHO по пищевым добавкам. Результаты, полученные при анализе реальных образцов, продемонстрировали хорошую воспроизводимость ($s_r \leq 0.06$) и правильность ($R = 100\text{--}104\%$). Предложенный сенсор Co_3O_4 -Гр/УВЭ проявляет высокую чувствительность и обладает хорошей разрешающей способностью при совместном определении E102 и E129.

Авторы выражают благодарность ассистенту научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий Уральского

Таблица 2. Сенсоры, разработанные для определения E102 и E129 при совместном присутствии

Сенсор	ПО, мкМ		ЛД, мкМ		Метод, условия	Образец	Ссылка
	E102	E129	E102	E129			
Co_C/CPE	0.3	0.08	0.4–2.6	0.4–2.0	КВВ без концентрирования	Образцы желатинового порошка разных вкусов	[15]
SbFE	0.3	0.3	1.0–5.0	1.0–5.0	ДИВ без концентрирования	Изотонический напиток, конфеты, желатиновый порошок	[14]
IL/GO/MWCNT/GCE	0.01	0.003	0.02–0.13	0.005–0.45	КВИВ $t_{\text{конц}} = 240$ с, разомкнутая цепь	Алкогольные напитки	[7]
Co_3O_4 -Гр/УВЭ	0.030	0.027	0.1–2.5, 2.5–15	0.1–2.5, 2.5–15	ДИВ без концентрирования	Фруктовое желе, фруктовый напиток	Данная работа
	0.016	0.003	0.05–0.15	0.01–0.15	ДИВ $t_{\text{конц}} = 120$ с $E_{\text{конц}} = +0.3$ В		

Используемые сокращения: ЛД – линейный диапазон, ПО – предел обнаружения, SbFE – сурьмяный пленочный электрод, IL – ионная жидкость, GO – оксид графена, MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки, GCE – стеклоуглеродный электрод, Co_C – комплекс кобальта, CPE – угольно-пастовый электрод, ДИВ – дифференциально-импульсная вольтамперометрия, КВИВ – квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия, $t_{\text{конц}}$ – время концентрирования, $E_{\text{конц}}$ – потенциал концентрирования.

Таблица 3. Результаты определения E102 и E129 в реальных образцах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Образец	Краситель	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	S_f	R, %
Фруктовое желе “Манго”	E102	–	24 ± 6	0.02	–
		20	45 ± 1	0.05	103
		48	74 ± 4	0.04	103
	E129	–	63 ± 2	0.01	–
		20	84 ± 1	0.04	101
		126	189 ± 9	0.06	100
Фруктовое желе “Ананас”	E102	–	23 ± 1	0.01	–
		23	46 ± 2	0.01	100
		50	75 ± 4	0.03	104
Фруктовый напиток	E129	–	25 ± 2	0.01	–
		25	50 ± 2	0.01	100
		50	75 ± 5	0.04	100

федерального университета М.В. Медведевой за помощь в проведении импедиметрических измерений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00353, <https://rscf.ru/project/23-23-00353/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Karimi-Maleh H., Beitollahi H., Senthil Kumar P., Tajik S., Jahani P.M., Karimi F., Karaman C., Vasseghian Y., Baghayeri M., Rouhi J., Show P.-L., Rajendran S., Fu L., Zare N. Recent advances in carbon nanomaterials-based electrochemical sensors for food azo dyes detection // Food Chem. Toxicol. 2022. V. 164. Article 112961.
- John A., Yang H.-H., Muhammad S., Khan Z.I., Yu H., Luqman M., Tofail M., Hussain M.I., Awan M.U.F. Cross talk between synthetic food colors (azo dyes), oral flora, and cardiovascular disorders // Appl. Sci. 2022. V. 12. Article 7084.
- Scientific opinion on the re-evaluation Tartrazine (E 102) // EFSA J. 2009. V. 7. № 11. Article 1331.
- European food safety authority, refined exposure assessment for Allura Red AC (E 129) // EFSA J. 2015. V. 13. Article 4007.
- СанПиН 2.3.2.1293-03 Гигиенические требования по применению пищевых добавок. М.: Минздрав России, 2003. 416 с.
- Wang M., Zhao J. Facile synthesis of Au supported on ionic liquid functionalized reduced graphene oxide for simultaneous determination of Sunset yellow and Tartrazine in drinks // Sens. Actuators B. 2015. V. 216. P. 578.
- Zhang Y., Hu L., Liu X., Liu B., Wu K. Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor // Food Chem. 2015. V. 166. P. 352.
- Wang M., Zhao J. A facile method used for simultaneous determination of Ponceau 4R, Allura Red and Tartrazine in alcoholic beverages // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 6. P. H321.
- Stozhko N.Yu., Khamzina E.I., Bukharinova M.A., Tarasov A.V. An electrochemical sensor based on carbon paper modified by graphite powder for sensitive determination of Sunset Yellow and Tartrazine in drinks // Sensors. 2022. V. 22. № 11. Article 4092.
- Ziyatdinova G., Titova M., Davletshin R. Electropolymerized 4-aminobenzoic acid based voltammetric sensor for the simultaneous determination of food azo dyes // Polymers. 2022. V. 14. № 24. Article 5429.
- Lipskikh O.I., Korotkova E.I., Barek J., Vyskocil V., Saqib M., Khristunova E.P. Simultaneous voltammetric determination of Brilliant Blue FCF and Tartrazine for food quality control // Talanta. 2020. V. 218. Article 121136.
- Wu J.-H., Lee H.-L. Determination of sunset yellow and tartrazine in drinks using screen-printed carbon electrodes modified with reduced graphene oxide and NiBTC frameworks // Microchem. J. 2020. V. 158. Article 105133.
- Gimadutdinova L., Ziyatdinova G., Davletshin R. Selective voltammetric sensor for the simultaneous quantification of Tartrazine and Brilliant Blue FCF // Sensors. 2023. V. 23. № 3. Article 1094.
- Blanco E., Arias L., Vázquez L., del Pozo M., Sanchez L., Petit-Dominguez M.D., Quintana C., Casero E. Sensor based on diamond nanoparticles and WS₂ for ponceau 4R and tartrazine determination: Influence of green solvents employed for WS₂ exfoliation // FlatChem. 2020. V. 23. Article 100185.
- Rodríguez J.A., Juárez M.G., Galán-Vidal C.A., Miranda J.M., Barrado E. Determination of Allura Red and Tartrazine in food samples by sequential injection analysis combined with voltammetric detection at antimony film electrode // Electroanalysis. 2015. V. 27. № 10. P. 2329.
- Penagos-Llanos J., García-Beltrán O., Calderón J.A., Hurtado-Murillo J.J., Nagles E., Hurtado J.J. Simultaneous determination of tartrazine, sunset yellow and allura red in foods using a new cobalt-decorated carbon paste electrode // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 852. Article 113517.
- Brainina K.Z., Bukharinova M.A., Stozhko N.Y., Sokolov S.V., Tarasov A.V., Vidrevich M.B. Electro-

- chemical sensor based on a carbon veil modified by phytosynthesized gold nanoparticles for determination of ascorbic acid // *Sensors*. 2020. V. 20. № 6. Article 1800.
18. *Stozhko N.Y., Khamzina E.I., Bukharinova M.A.* Carbon paper modified with functionalized poly(diallyldimethylammonium chloride) graphene and gold phytonanoparticles as a promising sensing material: Characterization and electroanalysis of Ponceau 4R in food samples // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 23. Article 4197.
 19. *Vinayagam R., Hebbar A., Senthil Kumar P., Rangasamy G., Varadavenkatesan T., Murugesan G., Srivastava S., Concepta Goveas L., Manoj Kumar N., Selvaraj R.* Green synthesized cobalt oxide nanoparticles with photocatalytic activity towards dye removal // *Environ. Res.* 2023. V. 216. Article 114766.
 20. *Vijayalakshmi S., Sharmila Lydia I., Vasudevan D.* Photocatalytic oxidation using cobalt oxide nanoparticles for dye removal // *Indian J. Adv. Chem. Sci.* 2019. V. 7. № 4. P. 122.
 21. *Anuradha C.T., Raji P.* Effect of annealing temperature on antibacterial, antifungal and structural properties of bio-synthesized Co_3O_4 nanoparticles using *Hibiscus Rosa-sinensis* // *Mater. Res.* 2019. V. 6. № 9. Article 095063.
 22. *Memon S.A., Hassan D., Buledi J.A., Solangi A.R., Memon S.Q., Palabiyik I.M.* Plant material protected cobalt oxide nanoparticles: Sensitive electro-catalyst for Tramadol detection // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105480.