

УДК 543.4:535.6

**О. М. Жуковецька, Д. О. Барбалат, М. В. Арабаджи, В. Ю. Міллер,
Д. В. Барладян**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;
e-mail: zhukovetska@onu.edu.ua**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАРМОАЗИНУ
ПІСЛЯ ЙОГО МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО
КОНЦЕНТРУВАННЯ**

У даній роботі вивчено та оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування харчового барвника кармоазину у вигляді іонного асоціату з цетилпіридиній хлоридом у міцелярну фазу неіоногенного ПАР тритону X-100. Показано, що максимальне вилучення аналіту спостерігається при рН 2,5, концентрації тритону X-100 2,5 об% та нагрівання розчину до 85–90 °С впродовж 25 хвилин. Розроблено методику спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,8–6,5 мг/л, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,3 та 0,8 мг/л. Запропонована методика апробована при аналізі модельного розчину та безалкогольного напою; відносно стандартне відхилення не перевищує 4,7%.

Ключові слова: міцелярна екстракція, кармоазин, іонні асоціати, спектрофотометрія, поверхнево-активні речовини.

Останніми роками метод міцелярної екстракції (cloud point extraction, CPE) все активніше застосовується для попереднього концентрування та подальшого визначення різних аналітів, що зумовлює підвищений інтерес до нього [1, 2]. Водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) усіх типів здатні до фазового розшарування, однак у CPE найчастіше використовують фази, утворені неіоногенними ПАР. За низьких температур така хімічна система існує у вигляді псевдооднорідного міцелярного розчину, тоді як при нагріванні вище певної критичної температури («точки помутніння») розчин мутніє та розшарується на дві фази: міцелярну, збагачену ПАР, і водну фазу [3]. Використання CPE дозволяє суттєво спростити пробопідготовку і значно зменшити або повністю виключити застосування токсичних органічних розчинників. Переваги CPE на етапі пробопідготовки порівняно з класичною рідинною екстракцією полягають не лише в мініатюризації процесу та зменшенні витрат розчинників, а й у підвищенні ефективності концентрування аналітів. Крім того, CPE добре сумісна з багатьма інструментальними методами аналізу, зокрема спектрофотометрією [4]. Для інтенсифікації фазового розшарування в CPE застосовують ультразвук [5] та мікрохвильове опромінення [6]. На відміну від температурного ініціювання, за якого виділення міцелярної фази відбувається протягом 15–60 хвилин, використання ультразвуку дає змогу скоротити цей час до 5–30 хвилин за температур 30–70 °С. У разі мікрохвильового опромінення з потужністю 300–600 Вт фазове розшарування розпочинається вже через 5–10 хвилин [3, 4]. У наших попередніх роботах досліджені особливості ініцію-

вання СРЕ за кімнатної температури дією ароматичних карбонових кислот та їхніх солей [7–9] та її застосування для концентрування аналітів неорганічної природи.

Барвники відіграють важливу роль у харчовій промисловості, оскільки органолептичні властивості продукції тісно пов'язані з її якістю. Індустріалізація харчових систем зумовила широке використання добавок, зокрема харчових барвників, консервантів, стабілізаторів і підсолоджувачів. Натуральні барвники є менш стійкими, тоді як синтетичні забезпечують інтенсивне забарвлення та високу стабільність під час зберігання. Витрати на виробництво синтетичних барвників є значно нижчими порівняно з отриманням натуральних аналогів, що стимулює їх широке використання виробниками, попри можливий їх негативний вплив на здоров'я людини. У зв'язку з цим виникає необхідність контролю вмісту синтетичних барвників у харчових продуктах. Для визначення харчових барвників, зокрема кармоазину, застосовують переважно спектрофотометричні, хроматографічні та вольтамперометричні методи [10–12].

Метою даної роботи є вивчення умов утворення міцелярної фази, особливостей екстракції іонного асоціату кармоазину з катіонними ПАР та встановленні аналітичних характеристик комбінованої екстракційно-спектрофотометричної методики його визначення.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 300–600 нм реєстрували за допомогою спектрофотометру Ultrospec 3100 pro (Amersham Biosciences, США) в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність досліджуваних розчинів контролювали рН-метром рН-150 зі скляним комбінованим електродом ЕСК-106-03. Для прискорення розшарування фаз розчини центрифугували при 1500 об/хв із використанням центрифуги МРW-340 (Mechanika Precyzyjna, Польща).

Вихідний розчин кармоазину з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки барвника у двічі дистильованій воді. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. Розчин Тритону Х-100 із концентрацією 10 об% готували розчиненням 25 мл Тритону Х-100 з густиною 1,001 г/мл в 250 мл двічі дистильованої води. Розчини катіонних ПАР з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л: цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ), цетилпіридиній хлориду (ЦПСІ), дециламоній хлориду (ДАСІ) та тетрабутиламоній йодиду (ТБАЙ) готували шляхом розчинення точних наважок препаратів у двічі дистильованій воді. У роботі використовували реактиви кваліфікації не нижчої за «х. ч.», необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хромофорні властивості «молекули кармоазину, як типового представника азосполук, обумовлені наявністю азогрупи, що поєднана із ауксохромною гідроксогрупою через π -системи ароматичних ядер. Ураховуючи негативні заряди двох сульфогруп, котрі відповідають лише за розчинність КАН у воді, світлопоглинаю-

чу частинку можна представити у формі іону H_2R^{2-} [13]. Нами зареєстровані відповідні спектри світлопоглинання розчинів барвника у широкому інтервалі рН 1÷12. В кислому середовищі при рН 1 в спектрі водного розчину кармоазину присутня одна широка та інтенсивна смуга світлопоглинання з $\lambda_{\text{макс}} = 515\text{--}520$ нм. При підвищенні рН розчину спостерігається незначний гіпсохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 5\text{--}7$ нм) з помітним гіперхромним ефектом.

Досліджено вплив низки визначальних параметрів на утворення міцелярної фази Тритону X-100 та вилучення нею кармоазину. Попередніми дослідженнями встановлено, що утворення міцелярної фази Тритону X-100 відбувається при нагріванні системи до $85\text{--}90$ °С і витримуванні впродовж 20–25 хвилин. Вивчено вплив рН на повноту вилучення кармоазину міцелярною фазою Тритону X-100 (рис. 1).

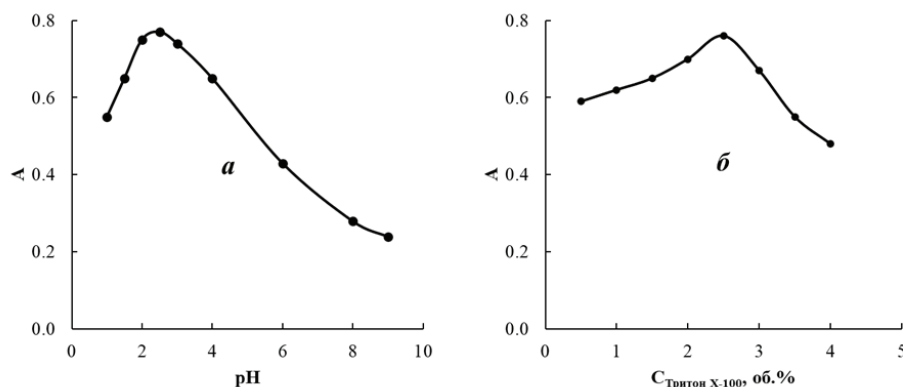


Рис. 1. Вплив рН (а) та концентрації Тритону X-100 (б) на міцелярно-екстракційне концентрування 5 мг/л кармоазину: $l = 1$ см, $\lambda = 515$ нм

Fig. 1. The influence of pH (a) and concentration of Triton X-100 (b) on the cloud point extraction of 5 mg/L of Carmoisine: $l = 1$ cm, $\lambda = 515$ nm

Як видно з рис. 1а, оптимальне рН становить 2,5, що в цілому збігається з оптимальними умовами сорбційного вилучення кармоазину силікагелем, модифікованим катіонними ПАР [13]. Зменшення вилучення кармоазину при збільшенні рН ймовірно обумовлено утворенням його високозарядних аніонів, що не сприяє утворенню іонних асоціатів з катіонними ПАР. З рис. 1б видно, що оптимальним вмістом Тритону X-100 у системі є 2,5 об%. Зменшення вилучення кармоазину при меншому вмісті нейоногенної ПАР обумовлено неповним вилученням аналіту, а при її більшому вмісті — розбавленням і зменшенням концентрації кармоазину у фотометрованому розчині.

Враховуючи те, що до міцелярної фази вилучається не аніон кармоазину, а відповідний йонний асоціат із катіонним ПАР, було вивчено вплив природи катіонного ПАР (рис. 2а) та його концентрації (рис. 2б) на ефективність його вилучення.

Для побудови градувального графіка в поліпропіленові пробірки вносять аліквоти розчину кармоазину так, щоб з урахуванням розведення (10 мл) його

концентрація знаходилася в інтервалі 0,8–6,5 мг/л, 2,5 мл розчину Тритону X-100 із концентрацією 10 об% та 1 мл розчину ЦПСІ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а далі універсальним буферним розчином із рН 2,5 доводять об'єм розчину до 10 мл. Закривають пробірки, переносять до термостату при температурі 90 °С на 25 хвилин, після чого розчини центрифугують протягом 10 хвилин при 1500 об/хв. Відділяють за допомогою піпетки водну фазу від міцелярної, а останню розбавляють 1 мл ізопропанолу, закривають і перемішують. Вимірюють оптичну густину при 515 нм відносно відповідного розчину порівняння.

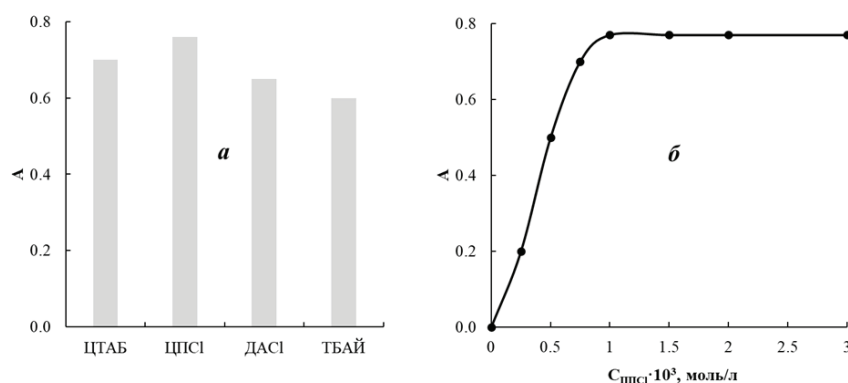


Рис. 2. Вплив природи катіонного ЦАР (а) та концентрації цетилпіридиній хлориду (б) на міцелярно-екстракційне концентрування 5 мг/л кармоазину: $l = 1$ см, $\lambda = 515$ нм

Fig. 2. The influence of nature (a) and concentration of cationic surfactant (b) on the cloud point extraction of 5 mg/L of Carmoisine: $l = 1$ cm, $\lambda = 515$ nm

Градувальний графік для спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді йонного асоціату з хлоридом цетилпіридинію є лінійним ($R^2 = 0,999$) в інтервалі концентрацій 0,8–6,5 мг/л і описується рівнянням $A = 0,1588C_{E122} - 0,0437$. Межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,3 та 0,8 мг/л.

Методику визначення кармоазину апробовано при аналізі модельного розчину та солодкого безалкогольного напою, а результати узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярної екстракції з хлоридом цетилпіридинію ($n = 3$; $P = 0,95$)

Об'єкт аналізу	Вміст кармоазину, мг/л		RSD, %
	Введено	Знайдено	
Модельний розчин	3,50	$3,45 \pm 0,19$	4,5
Солодкий безалкогольний напій	–	$5,54 \pm 0,28$	4,0
	0,50	$6,02 \pm 0,35$	4,7

Як видно з табл. 1, одержані результати добре узгоджуються з результатами визначення за способом «введено-знайдено», що свідчить про придатність пропонуваної методики для визначення кармоазину.

Таким чином, в даній роботі вивчено умови ініціювання міцелярної фази Тритону Х-100, яка придатна для аналітичного концентрування кармоазину у формі його іонного асоціату із катіонною ПАР хлоридом цетилпіридинію. Показано, що градувальний графік для спектрофотометричного визначення кармоазину після його міцелярно-екстракційного концентрування лінійний в інтервалі концентрацій 0,8–6,5 мг/л. Запропоновану методику апробовано при аналізі модельних розчинів та солодкого безалкогольного напою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20(4), 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
2. de Almeida B., Arruda M., Ferreira S. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005, 40(4), 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
3. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review. *Microchem. J.* 2020, 157, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
4. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
5. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A.* 2015, 32(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
6. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008, 23(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
7. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Снігур Д. В. Низькотемпературна аналітична міцелярна екстракція. Повідомлення 1: Протолітичні властивості кислотних ініціаторів у організованих середовищах. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2023, 28(3(86)), 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826)
8. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
9. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Papers.* 2021, 75(5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
10. Chebotarev A. N., Pliuta K. V., Snigur D. V. Determination of carmoisine onto carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride. *Chem. Select.* 2020, 5(12), 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/slct.202000518>
11. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry — a review. *Food Chemistry.* 2016, 192, 813–824. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>
12. Kucharska M., Grabka J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta.* 2010, 80(3), 1045–1051. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.032>
13. Bevziuk K., Chebotarev A., Koicheva A., Snigur D. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatshfte für Chemie — Chemical Monthly.* 2018, 149(12), 2153–2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>

Стаття надійшла до редакції 24.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 05.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**O. M. Zhukovetska, D. O. Barbalat, M. V. Arabadzy, V. Yu. Miller,
D. V. Barladian**

Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: zhukovetska@onu.edu.ua

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CARMOISINE AFTER ITS CLOUD POINT EXTRACTION PRECONCENTRATION

Cloud point extraction is an effective and versatile technique for the analytical preconcentration of trace-level analytes. This method is based on phase separation in aqueous solutions of nonionic surfactants and allows efficient transfer of analytes into a surfactant-rich micellar phase. An important advantage of cloud point extraction is the minimal use of toxic organic solvents, which makes the procedure safer for both the analyst and the environment and fully consistent with the principles of green analytical chemistry. In addition, the method is characterized by simplicity, low cost, high preconcentration factors, and good compatibility with various instrumental techniques. In the present work, the conditions for cloud point extraction and preconcentration of the food dye carmoisine in the form of an ion pair with cetylpyridinium chloride into the micellar phase of the nonionic surfactant Triton X-100 were studied and optimized. It was shown that maximum analyte recovery is achieved at pH 2.5, a Triton X-100 concentration of 2.5 vol%, and heating of the solution to 85–90 °C for 25 minutes. Under these conditions, efficient incorporation of the dye into the micellar phase was observed. A spectrophotometric method for the determination of carmoisine after cloud point extraction was developed. The calibration curve is linear in the concentration range of 0.8–6.5 mg L⁻¹, while the limits of detection and quantification are 0.3 and 0.8 mg L⁻¹, respectively. The proposed method was successfully applied to the analysis of a model solution and a commercial soft drink, demonstrating good precision and accuracy, with a relative standard deviation not exceeding 4.7%. The results confirm that cloud point extraction is a promising and environmentally friendly approach for the determination of synthetic food dyes in real samples.

Keywords: cloud point extraction, carmoisine, ionic pairs, spectrophotometry, surfactants.

REFERENCES

1. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20(4), 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
2. de Almeida B., Arruda M., Ferreira S. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005, 40(4), 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
3. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review. *Microchem. J.* 2020, 157, 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
4. Snigur D., Azooz E., Zhukovetska O., Guzenko O., Mortada W. Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure. *Trends Anal. Chem.* 2023, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
5. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A.* 2015, 32(9), 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
6. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008, 23(5), 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
7. Zhukovetska O. M., Guzenko O. M., Snigur D. V. Nyzkotemperaturna analitychna mitseliarna ekstraksiia. Povidomlennia 1: Protolytichni vlastyvositi kyslotnykh initsiatoriv u orhanizovanykh seredovyshchakh [Low temperature analytical cloud point extraction. 1: Protolytic properties of acidic extraction initiators in organized

- media]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(3(86)), 60–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3\(86\).297826](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.3(86).297826) [in Ukrainian].
8. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, 142, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
 9. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Papers.* 2021, 75(5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
 10. Chebotarev A. N., Pliuta K. V., Snigur D. V. Determination of carmoisine onto carbon-paste electrode modified by silica impregnated with cetylpyridinium chloride. *Chem. Select.* 2020, 5(12), 3688–3693. <https://doi.org/10.1002/slct.202000518>
 11. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry — a review. *Food Chemistry.* 2016, 192, 813–824. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>
 12. Kucharska M., Grabka J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta.* 2010, 80(3), 1045–1051. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.032>
 13. Bevziuk K., Chebotarev A., Koicheva A., Snigur D. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly.* 2018, 149(12), 2153–2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>

ORCID iDs

- О. М. Жуковецька: <https://orcid.org/0000-0002-0382-5003>
Д. О. Барбалат: <https://orcid.org/0000-0002-8366-5694>
М. В. Арабаджи: <https://orcid.org/0000-0002-3595-4029>
В. Ю. Міллер: <https://orcid.org/0009-0003-3602-2658>
Д. В. Барладян: <https://orcid.org/0009-0000-7683-4835>