

УДК 543.552

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРМУАЗИНА В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ¹

© О. И. Липских, Е. И. Короткова, Е. В. Дорожко, К. В. Дёрина, О. А. Воронова²*Статья поступила 3 февраля 2016 г.*

Изучено электрохимическое поведение красного пищевого азокрасителя кармуазина на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) методом вольтамперометрии. Показано влияние различных факторов на катодный сигнал красителя: pH, значения времени накопления и скорости развертки потенциала. Выбраны рабочие условия определения кармуазина в модельных средах: pH = 1,65; $E_{\text{нак}} = -0,1$ В, $t_{\text{нак}} = 10$ с; $W = 100$ мВ/с. Линейная зависимость тока электровосстановления красителя от его концентрации при потенциале $-0,15$ В наблюдалась в интервале 0,05 – 0,5 мг/л, предел обнаружения кармуазина составил 0,02 мг/л. Проведено сравнительное определение кармуазина в безалкогольных напитках вольтамперометрическим и спектрофотометрическим методами.

Ключевые слова: азокрасители; кармуазин; вольтамперометрия; спектрофотометрия; безалкогольные напитки.

Красители являются важной составляющей нашей повседневной жизни. Изначально для их получения использовали натуральные источники растительного и животного происхождения, но по мере развития органического синтеза место натуральных красителей заняли синтетические.

Азокрасители — самый большой класс органических синтетических красителей [1]. Их получают сочетанием ароматических диазосоединений с фенолами, ароматическими аминами или их производными [2].

Одним из представителей ряда азокрасителей является кармуазин (азорубин, E122) — синтетический краситель красного цвета, получаемый из каменноугольной смолы и широко используемый в пищевой промышленности для окрашивания различных продуктов питания и напитков (рис. 1). В России его содержание в пищевых продуктах строго регламентируется и не должно превышать 50 мкг/кг в безалкогольных напитках и 500 мг/кг в соусах, приправах [3].

Всемирная организация здравоохранения совместно с продовольственной и сельскохозяйственной организацией ООН установила предельно допустимую суточную норму потребления кармуазина на уровне 4 мг на кг веса тела [4].

Последствия чрезмерного употребления азокрасителей, в том числе кармуазина, могут быть самыми разнообразными: аллергические реакции, анемия, ретикулоцитоз, гематурия, заболевания почек, печени

и даже летальный исход. Азокрасители также считаются канцерогенными, так как их метаболизм сопровождается образованием ароматических аминов [5]. Однако благодаря низкой стоимости, устойчивости к свету, нагреванию и изменению pH азокрасители активно применяют в пищевой промышленности и сегодня [6].

В связи с этим в последние десятилетия значительно увеличился интерес к вопросу контроля качества пищевых продуктов. Наряду с такими распространенными методами определения синтетических красителей, как хроматография [7], спектрофотометрия [8], капиллярный электрофорез [9], широкое применение получили электрохимические методы. Их неоспоримыми достоинствами являются невысокая стоимость, хорошая чувствительность с широким диапазоном определяемых концентраций как неорганических, так и органических веществ, экспрессность анализа и возможность одновременного определения нескольких компонентов [10, 11].

В современных работах определение азокрасителей в пищевых объектах связано либо с применением токсичных ртутных электродов [12, 13], либо осложнено процедурой модификации электродов различных типов, например, определение кармуазина проводят на модифицированном висмутом СУЭ [14, 15].

Целью данной работы является разработка методики вольтамперометрического определения кармуазина в безалкогольных напитках с использованием доступного, не требующего длительной подготовки к анализу немодифицированного СУЭ. В качестве метода сравнения использовали спектрофотометрию.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит»,

¹ Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант РФФИ № 16-33-00319_мол_а «Мой первый грант»).

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия; e-mail: lipskih-olga@yandex.ru

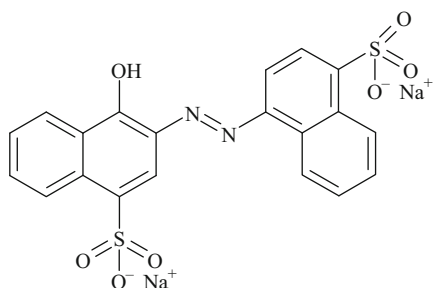


Рис. 1. Структурная формула кармузина

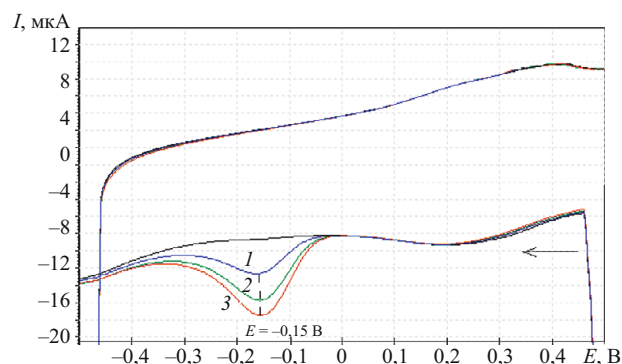
г. Томск). Трехэлектродная ячейка представляла собой индикаторный СУЭ и хлоридсеребряные электроды в качестве вспомогательного и электрода сравнения, погруженные в раствор электролита.

Рабочий раствор кармузина ($C = 10,0$ мг/л) готовили из стандартного образца красителя с содержанием красящего вещества не менее 85 % (ЗАО «Вектон», г. Санкт-Петербург). В качестве фоновых электролитов использовали следующие буферные растворы: тетраоксалатный с pH 1,65 ($\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), фосфатный с pH 6,86 (KH_2PO_4 , Na_2HPO_4), тетраборатный с pH 9,18 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Для контроля pH применяли лабораторный pH-метр 150М (Россия).

Для оценки содержания кармузина в анализируемом образце регистрировали вольтамперограммы катодного восстановления красителя на СУЭ в постоянноточковом режиме с дифференцированием при скорости развертки потенциала $W = 100$ мВ/с, рабочий диапазон потенциалов — от 0,5 до -0,5 В, время накопления вещества на электроде — 10 с, потенциал накопления — 0,1 В, время успокоения — 20 с. Для удаления мешающего влияния кислорода перед каждым экспериментом через раствор в течение 10 мин пропускали азот под давлением.

В качестве объектов исследования были выбраны содержащие кармузин безалкогольные напитки: «Приятный день» (витаминный микс. ООО ПО «Запсибкола», Новосибирск, Россия), «Королевский пингвин» (Вишня. ООО «Объединенная водная компания», Ставропольский край, Россия) и «Шампусенок» (Вишня, арбуз. ООО ПО «Запсибкола», Новосибирск, Россия).

При проведении эксперимента в ячейку помещали 10 мл буферного раствора и регистрировали вольтамперограмму фоновой электролиты. После получения доказательств отсутствия загрязнителей в фоновом растворе и воспроизводимой фоновой кривой дозатором вносили определенный объем исследуемого раствора и регистрировали значение тока электровосстановления кармузина. Добавки исследуемых образцов отличались в зависимости от степени интенсивности окраски и составляли 0,1; 0,2 и 0,5 мл для напитков «Королевский пингвин», «Приятный день» и «Шампусенок» соответственно. Содержание красителя в ис-

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы восстановления кармузина в различных концентрациях на СУЭ (pH = 1,65, $W = 100$ мВ/с): 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6 мг/л

следуемом образце определяли по градуировочному графику.

Спектрофотометрическое определение кармузина в напитках проводили с применением спектрофотометра Agilent Technology Cary 60 UV-Vis при следующих условиях: время интегрирования — 1 с, спектральная пропускная способность канала — 2 нм, шаг сканирования — 0,1 с. Для построения градуировочного графика использовали стандартные растворы кармузина с концентрациями 2,0 – 20,0 мг/л. При определении красителя в анализируемых образцах напитки «Королевский пингвин» и «Приятный день» разбавляли дистиллированной водой в 2,5 раза.

Для разработки методики определения кармузина в реальных объектах необходимо предварительное исследование электрохимического поведения красителя на СУЭ в модельных растворах, изучение закономерностей процессов, происходящих на электроде, и влияния различных факторов (pH, времени и потенциала накопления, скорости развертки) на электрохимический сигнал.

Для исследования электрохимического поведения кармузина на СУЭ регистрировали циклические вольтамперограммы в режиме постоянноточковой линейной развертки потенциала. На вольтамперограмме в области потенциалов от 0,5 до -0,5 В наблюдался один пик в катодной области, соответствующий восстановлению молекулы красителя. В анодной области сигнала не наблюдалось (рис. 2).

Для оценки механизма электровосстановления красителя были построены зависимости тока (I) от $W^{1/2}$ и потенциала от $\log(W^{1/2})$ в диапазоне скоростей развертки потенциала от 20 до 200 мВ/с (рис. 3). Из рис. 3, а видно, что зависимость I от $W^{1/2}$ линейна, что характерно для обратимых и необратимых процессов. Кроме того, линейная зависимость потенциала пика электровосстановления кармузина от $\log(W^{1/2})$ со смещением потенциала в отрицательную область при увеличении скорости развертки указывает на необратимый характер электродного процесса (рис. 3, б) [16].

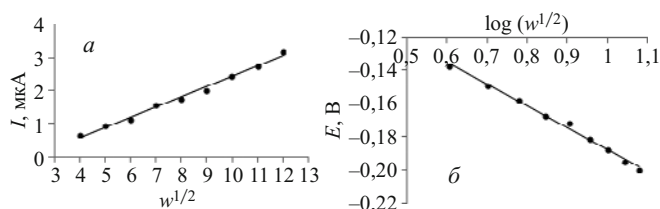


Рис. 3. Зависимости тока электровосстановления кармуазина на СУЭ от $W^{1/2}$ (а) и потенциала электровосстановления от $\log(W^{1/2})$ (б) ($C_{\text{карм}} = 0,4 \text{ мг/л}$)

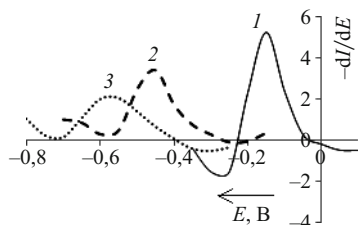
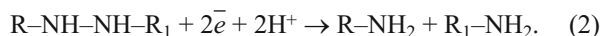
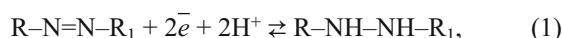


Рис. 4. Дифференциальные вольтамперограммы электровосстановления кармуазина на СУЭ при разных значениях pH ($C = 0,4 \text{ мг/л}$; $W = 100 \text{ мВ/с}$): 1 — 1,65 ($E = -0,15 \text{ В}$); 2 — 6,86 ($E = -0,45 \text{ В}$); 3 — 9,18 ($E = -0,56 \text{ В}$)

Таким образом, электровосстановление кармуазина на СУЭ, вероятно, носит необратимый характер. Исходя из структурной формулы красителя можно предположить, что электрохимическую активность будет проявлять азо-группа $-\text{N}=\text{N}-$. Предполагаемый механизм восстановления кармуазина на СУЭ в водных кислых средах, включающий поэтапное восстановление сначала до гидразосоединения, затем до ароматических аминов, хорошо согласуется с литературными данными [17]:



Выбор рабочих условий определения кармуазина. Одним из важных факторов, влияющих на значение электродного потенциала, является кислотность среды. Из вольтамперограмм, записанных в дифференциальном режиме при разных значениях pH, видно, что с увеличением pH происходит уменьшение тока пика кармуазина. Кроме того, наблюдается существенное смещение потенциала электровосстановления красителя от $-0,15 \text{ В}$ при pH 1,65 до $-0,56 \text{ В}$ при pH 9,18, что свидетельствует об участии протонов в электрохимической реакции (рис. 4).

Так как в сильнокислой среде наблюдается максимальный ток электровосстановления красителя, в дальнейших исследованиях использовали тетраоксалатный буферный раствор с pH 1,65.

При подборе потенциала накопления исследовали область значений от -2 В до 2 В . Зависимость значения тока восстановления кармуазина от потенциала накопления представлена на рис. 5, а: ток пика мало

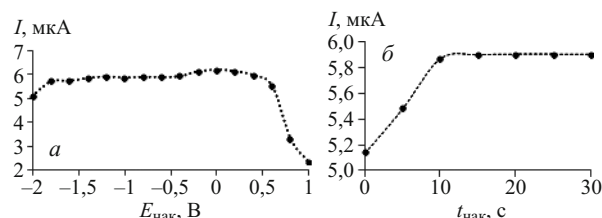


Рис. 5. Зависимость тока электровосстановления кармуазина от потенциала накопления (а) и времени накопления (б) ($C = 0,4 \text{ мг/л}$, $W = 100 \text{ мВ/с}$)

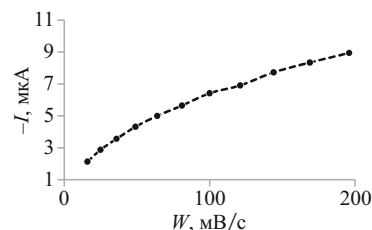


Рис. 6. Зависимость тока электровосстановления кармуазина от скорости развертки потенциала ($C = 0,4 \text{ мг/л}$)

изменяется в диапазоне $E_{\text{нак}}$ от $-2,0$ до $0,2 \text{ В}$, однако при более положительном потенциале происходит резкое уменьшение тока электровосстановления. В связи с этим был выбран потенциал накопления $-0,1 \text{ В}$.

Для определения времени накопления с целью получения более выраженного сигнала исследовали область значений от 0 до 30 с. Ток электровосстановления красителя растет в течение 10 с, дальнейшее увеличение времени накопления не оказывает заметного влияния на значение аналитического сигнала (рис. 5, б), поэтому выбранное время накопления составило 10 с.

Влияние скорости развертки потенциала на сигнал электровосстановления кармуазина изучали в диапазоне от 10 до 200 мВ/с в тетраоксалатном буферном растворе с pH 1,65 (рис. 6).

С увеличением скорости развертки потенциала растет ток электровосстановления красителя. С целью уменьшения времени анализа и увеличения чувствительности определения была выбрана скорость 100 мВ/с .

Таким образом, выбрали следующие рабочие условия определения кармуазина в модельных растворах: СУЭ, дифференциальный режим постоянно-токовой вольтамперометрии, pH = 1,65, $W = 100 \text{ мВ/с}$, $E_{\text{нак}} = -0,1 \text{ В}$, $t_{\text{нак}} = 10 \text{ с}$.

Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных растворов кармуазина различной концентрации и измеряли значение тока электровосстановления красителя в одинаковых условиях. Градуировочная зависимость описывается уравнением $I(\mu\text{A}) = 17,31C(\text{мг/л}) + 0,4925$, $r = 0,9988$, ее прямолинейный характер сохраняется в интервале кон-

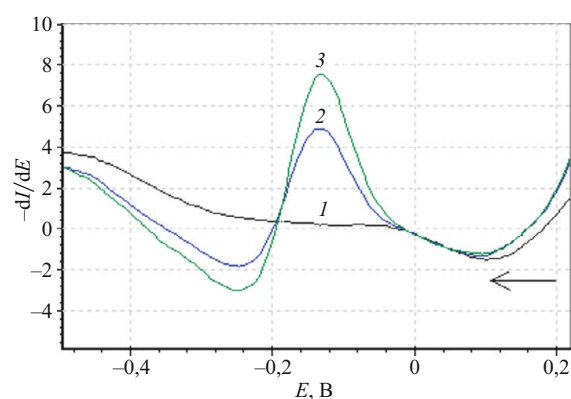


Рис. 7. Дифференциальные вольтамперограммы электровосстановления кармуазина: 1 — фоновая кривая; 2 — 0,1 мл напитка «Королевский пингвин»; 3 — добавка 0,2 мл стандартного раствора кармуазина с концентрацией 0,01 мг/л (рН = 1,65, $W = 100$ мВ/с)

концентраций красителя от 0,05 до 0,5 мг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по $3S$ -критерию, составляет 0,02 мг/л [18]. Относительное стандартное отклонение S_r не превышает 8 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

С помощью предложенной методики определяли кармуазин в безалкогольных напитках. На рис. 7 показана катодная вольтамперограмма восстановления кармуазина в напитке «Королевский пингвин». Добавка стандартного раствора кармуазина известной концентрации приводит к приросту тока пика электровосстановления красителя при потенциале $-0,15$ В, т.е. катодный сигнал исследуемого образца напитка обусловлен восстановлением красителя. Концентрацию кармуазина в исследуемых образцах находили по градуировочному графику.

В качестве метода сравнения использовали спектрофотометрию, заключающуюся в измерении оптической плотности раствора при характеристической длине волны. Для определения длины волны, соответствующей максимуму светопоглощения, зарегистрировали спектры стандартного раствора кармуазина и исследуемых напитков в интервале длин волн 400 – 650 нм (рис. 8): максимум поглощения стандартного и исследуемых растворов соответствует 515,0 нм, что совпадает с литературными данными [19].

Для построения градуировочной зависимости готовили серию стандартных растворов кармуазина различной концентрации и измеряли интенсивность поглощения раствора при длине волны 515 нм. Градуировочная зависимость описывается уравнением

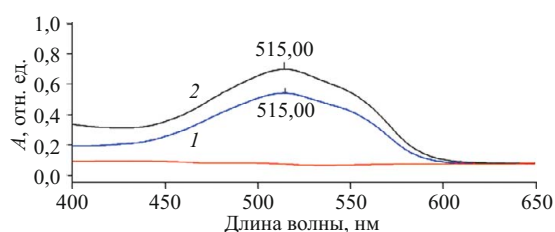


Рис. 8. Спектры поглощения стандартного раствора кармуазина $C = 10$ мг/л (1); напитка «Королевский пингвин», разбавленного в 2,5 раза (2)

$A = 0,04565C + 0,06457$ ($R = 0,99970$), ее линейный характер сохраняется в диапазоне концентраций 2,0 – 20,0 мг/л.

Результаты определения кармуазина двумя методами представлены в таблице.

При сопоставлении параметров линейности и относительных стандартных отклонений можно сделать вывод об удовлетворительной сходимости результатов вольтамперометрического и спектрофотометрического определения.

Поскольку в соответствии с СанПиН предельно допустимая концентрации кармуазина в безалкогольных напитках составляет 50 мг/л, во всех трех образцах содержание красителя не превышает нормы при условии, что напитки не употребляются в избытке.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что процесс электровосстановления азокрасителя кармуазина на СУЭ происходит с участием протонов, причем чем больше рН раствора, тем меньше электрохимический сигнал красителя. На основании данных циклической вольтамперометрии и линейных зависимостей тока и потенциала от $W^{1/2}$ и $\log(W^{1/2})$ соответственно предположен механизм электровосстановления кармуазина в кислой среде на СУЭ, включающий две стадии поэтапного восстановления красителя до ароматических аминов. По результатам анализа модельных растворов предложены рабочие условия определения красителя в безалкогольных напитках методом вольтамперометрии. Проведено сравнительное определение кармуазина в безалкогольных напитках вольтамперометрическим и спектрофотометрическим методами. Результаты определения красителя двумя методами согласуются между собой.

Результаты определения кармуазина (мг/л) в безалкогольных напитках вольтамперометрическим и спектрофотометрическим методами ($n = 6$; $p = 0,95$; $t_{\text{таб}} = 2,57$)

Напиток	Вольтамперометрия	S_r	Спектрофотометрия	S_r	$t_{\text{эксп}}$
«Королевский пингвин» (Вишня)	$36,43 \pm 2,19$	0,06	$36,08 \pm 2,06$	0,05	1,65
«Приятный день» (Витаминный микс)	$12,18 \pm 1,01$	0,08	$13,6 \pm 1,11$	0,08	2,08
«Шампусенок» (Вишня, арбуз)	$4,09 \pm 0,23$	0,05	$4,37 \pm 0,14$	0,03	1,87

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chandra U., Gilbert O., Kumara Swamy B. E., et al.** Electrochemical Studies of Eriochrome Black T at Carbon Paste Electrode and Immobilized by SDS Surfactant: A Cyclic Voltammetric Study / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. Vol. 3. P. 1044 – 1054.
2. **Hunger K., Mischke P., Rieper W., et al.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 4. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012. P. 523 – 541.
3. СанПиН 2.3.2.1293–03. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. — М.: Минздрав России, 2003. — 416 с.
4. Scientific Opinion on the re-evaluation of Azorubine/Carmoisine (E122) as a food additive / *EFSA J.* 2009. N 7(11):1332. P. 1 – 40.
5. **Medeiros R. A., Lourencao B. C., Rocha-Filho R. C., et al.** Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode / *Talanta.* 2012. Vol. 97. P. 291 – 297.
6. **Bafana A., Saravana Devi S., Chakrabarti T.** Azo dyes: past, present and the future / *Environ. Rev.* 2011. Vol. 19. P. 350 – 370.
7. **Zou T., He P., Yaseen A., et al.** Determination of seven synthetic dyes in animal feeds and meat by high performance liquid chromatography with diode array and tandem mass detectors / *Food Chem.* 2013. Vol. 138. N 2 – 3. P. 1742 – 1748.
8. ГОСТ Р 52671–2006. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели. — М.: Стандартинформ, 2007. — 20 с.
9. **Ryvolová M., Táborský P., Vrábel P., et al.** Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection / *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1141. P. 206 – 211.
10. **Gianotti V., Angioi S., Gosetti F., et al.** Chemometrically Assisted Development of IP-RP-HPLC and Spectrophotometric Methods for the Identification and Determination of Synthetic Dyes in Commercial Soft Drinks / *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* 2005. Vol. 28. P. 923 – 937.
11. **Jiang S., Xu J., Xu P., et al.** A Novel Molecularly Imprinted Sensor for Direct Tartrazine Detection / *Anal. Lett.* 2014. Vol. 47. P. 323 – 330.
12. **Chanlon S., Joly-Pottuz L., Chatelut M., et al.** Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by Differential Pulse Polarography / *J. Food Comp. and Anal.* 2005. Vol. 18. P. 503 – 515.
13. **Combeau S., Chatelut M., Vittori O.** Identification and simultaneous determination of Azorubin, Allura red and Ponceau 4R by differential pulse polarography: application to soft drinks / *Talanta.* 2002. Vol. 56. P. 115 – 122.
14. **Claux B., Vittori O.** Bismuth Film Electrode as an Alternative for Mercury Electrodes: Determination of Azo Dyes and Application for Detection in Food Stuffs / *Electroanalysis.* 2007. Vol. 19. N 21. P. 2243 – 2246.
15. **Asadpour-Zeynali K., Mollarasouli F.** Bismuth and Bismuth-Chitosan modified electrodes for determination of two synthetic food colorants by net analyte signal standard addition method / *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. Vol. 12. N 6. P. 711 – 718.
16. **Комптон Р., Бэйкс К.** Постигая вольтамперометрию. — Томск: Изд. ТПУ, 2015. — 508 с.
17. **Yang D., Zhu L., Jiang X.** Electrochemical reaction mechanism and determination of Sudan I at a multi wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 640. P. 17 – 22.
18. Эксперияндова Л. П., Беликов К. Н., Химченко С. В. и др. Еще раз о пределах обнаружения и определения / *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 3. С. 229 – 234.
19. **Hajimahmoodi M., Reza Oveisi M., Sadeghi N., et al.** Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R / *Food Anal. Methods.* 2008. Vol. 1. P. 214 – 219.
- lized by SDS Surfactant: A Cyclic Voltammetric Study / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. Vol. 3. P. 1044 – 1054.
2. **Hunger K., Mischke P., Rieper W., et al.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 4. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012. P. 523 – 541.
3. RF Sanitary rules and norms SanPiN 2.3.2.1293–03. Gigenicheskie trebovaniya po primeneniyu pishchevykh dobavok [Hygienic requirements on application of food additives]. — Moscow: Izd. Minzdrav Rossii, 2003. — 416 p. [in Russian].
4. Scientific Opinion on the re-evaluation of Azorubine/Carmoisine (E122) as a food additive / *EFSA J.* 2009. N 7(11):1332. P. 1 – 40.
5. **Medeiros R. A., Lourencao B. C., Rocha-Filho R. C., et al.** Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode / *Talanta.* 2012. Vol. 97. P. 291 – 297.
6. **Bafana A., Saravana Devi S., Chakrabarti T.** Azo dyes: past, present and the future / *Environ. Rev.* 2011. Vol. 19. P. 350 – 370.
7. **Zou T., He P., Yaseen A., et al.** Determination of seven synthetic dyes in animal feeds and meat by high performance liquid chromatography with diode array and tandem mass detectors / *Food Chem.* 2013. Vol. 138. N 2 – 3. P. 1742 – 1748.
8. RF State Standard GOST R 52671–2006. Produkty pishchevye. Metody identifikatsii i opredeleniya massovoi doli sinteticheskikh krasitelei v karameli [Food products. Methods of synthetic dyes identification and mass fractions determination in caramel]. — Moscow: Standartinform, 2007. — 20 p. [in Russian].
9. **Ryvolová M., Táborský P., Vrábel P., et al.** Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection / *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1141. P. 206 – 211.
10. **Gianotti V., Angioi S., Gosetti F., et al.** Chemometrically Assisted Development of IP-RP-HPLC and Spectrophotometric Methods for the Identification and Determination of Synthetic Dyes in Commercial Soft Drinks / *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* 2005. Vol. 28. P. 923 – 937.
11. **Jiang S., Xu J., Xu P., et al.** A Novel Molecularly Imprinted Sensor for Direct Tartrazine Detection / *Anal. Lett.* 2014. Vol. 47. P. 323 – 330.
12. **Chanlon S., Joly-Pottuz L., Chatelut M., et al.** Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by Differential Pulse Polarography / *J. Food Comp. and Anal.* 2005. Vol. 18. P. 503 – 515.
13. **Combeau S., Chatelut M., Vittori O.** Identification and simultaneous determination of Azorubin, Allura red and Ponceau 4R by differential pulse polarography: application to soft drinks / *Talanta.* 2002. Vol. 56. P. 115 – 122.
14. **Claux B., Vittori O.** Bismuth Film Electrode as an Alternative for Mercury Electrodes: Determination of Azo Dyes and Application for Detection in Food Stuffs / *Electroanalysis.* 2007. Vol. 19. N 21. P. 2243 – 2246.
15. **Asadpour-Zeynali K., Mollarasouli F.** Bismuth and Bismuth-Chitosan modified electrodes for determination of two synthetic food colorants by net analyte signal standard addition method / *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. Vol. 12. N 6. P. 711 – 718.
16. **Compton R., Banks C.** Postigaya vol'tamperometriyu [Understanding voltammetry]. — Tomsk: Isd. TPU, 2015. — 508 p. [Russian translation].
17. **Yang D., Zhu L., Jiang X.** Electrochemical reaction mechanism and determination of Sudan I at a multi wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 640. P. 17 – 22.
18. **Éksperiyandova L. P., Belikov K. N., Khimchenko S. V., et al.** Eshche raz o predelakh obnaruzheniya i opredeleniya [Once more about the limit of detection and determination] / *Zh. Analit. Khim.* 2010. Vol. 65. N 3. P. 229 – 234 [in Russian].
19. **Hajimahmoodi M., Reza Oveisi M., Sadeghi N., et al.** Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R / *Food Anal. Methods.* 2008. Vol. 1. P. 214 – 219.

REFERENCES