การศึกษาสีผสมอาหารสีเหลืองและสีน้ำเงินบางชนิดโดยวิธีโพลาโรกราฟ

นางสาววราภรณ์ อัจฉิมางกูร

004519

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2522

i 17230895

POLAROGRAPHIC STUDY OF SOME YELLOW AND BLUE FOOD DYES

Miss Waraporn Achimangkur

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1979

Thesis Polarographic Study of Some Yellow and Blue Food Dyes

By Miss Waraporn Achimangkur

Department Chemistry

Thesis Advisor Associate Professor Proespun Kanatharana, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

S. Bunnag .....Dean of Graduate School

(Associate Professor Supradit Bunnag, Ph.D.)

Thesis Committee

Pirawan Bhanthumnavin .....Chairman

(Associate Professor Pirawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

Boonsalpa Boontinand ...Member

(Mrs. Boonsalpa Boontinand, D.R.C.)

Siri Varothai .....Member

(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

Proespun Kanatharana .....Member

(Associate Professor Proespun Kanatharana, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาสีผสมอาหารสีเหลืองและสีน้ำเงินบางชนิดโดยวิธีโพลาโรกราฟ
ชื่อนิสิต นางสาว วราภรณ์ อัจจิมางกูร
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. เพริศพรรณ คณาธารณา
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2522

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

สีอาหารที่ใช้ในการศึกษานี้เป็นสีอาหารที่มีความบริสุทธิ์สูง ตามที่ได้ทำการทดสอบโดยวิธีเปเปอร์โครมาโตกราฟีและสเปคโตรโฟโตเมตรี สีอาหารเหล่านี้คือ ทาร์ทราซีน บริลเลียน บลู เอฟซีเอฟ และ ควิโนลีน เยลโลว์ การศึกษาพฤติกรรมทางโพลาโรกราฟีของสีเหล่านี้ในสารละลาย 0.1 โมลาร์เทตระเอทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์โพแทสเซียมคลอไรด์ และ 0.1 โมลาร์โพแทสเซียมไนเตรต ได้กระทำที่ค่าความเป็นกรด (pH) 1–12 โดยใช้แมคอิลเวนและไมเคลลิสบัฟเฟอร์ ปรากฏว่าขบวนการรีดักชันถูกควบคุมโดยดิฟฟิวชัน ทาร์ทราซีน ปรากฏหนึ่งรีดักชันเวฟ (reduction wave) ที่ทุก ๆ ค่าความเป็นกรด บริลเลียน บลู เอฟซีเอฟ ได้ให้สองเวฟที่สมบูรณ์แบบ (well-defined wave) ที่ทุกค่าความเป็นกรดยกเว้นในค่าความเป็นกรด 2.7–4.3 ใน 0.1 โมลาร์โพแทสเซียมคลอไรด์และ 0.1 โมลาร์โพแทสเซียมไนเตรต เวฟทั้งสองได้ซ้อนกัน ควิโนลีน เยลโลว์ ในบอเรตบัฟเฟอร์ได้ปรากฏหนึ่งเวฟที่สมบูรณ์แบบที่ค่าความเป็นกรด 1.3–2.1 และ 8.1–11.8 ในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ได้ปรากฏสองเวฟที่สมบูรณ์แบบที่ค่าความเป็นกรด 4.6–11.1 ค่าของฮาล์ฟเวฟโพเทนเชียล (half wave potential) ของสารละลายของสีได้แปรไปยังค่าลบมากขึ้น เมื่อค่าความเป็นกรดสูงขึ้น และกระแสดิฟฟิวชัน (diffusion current) ได้แปรไปตามความเป็นกรดด้วย ค่า พี เค เอ (pKa) ของทาร์ทราซีน ได้พบว่ามีค่าเป็น 4.0

ริเวิรสซิบิลิที ได้ตรวจพบในค่าความเป็นกรด 4.0–12.0 สำหรับทาร์ทราซีน ค่าความเป็นกรด 1.5–2.2 สำหรับบริลเลียน บลู เอฟซีเอฟ ที่ค่าความเป็นกรดอื่น ๆ ของทาร์ทราซีน และบริลเลียน บลู เอฟซีเอฟและทุก ๆ กาความเป็นกรดของควิโนลีน เยลโลว์ ขบวนการอิเลคโทรด (electrode process) เป็น เอรริเวิรสซิเบิล ปฏิกิริยาทางโพลาโรกราฟีได้พบว่า ทาร์ทราซีนเกี่ยวข้องกับอิเลกตรอน 2 ตัว และ โปรตอน 2 ตัว และบริลเลียนบลู เอฟซีเอฟเกี่ยวข้องกับ อิเลกตรอน 2 ตัวและ โปรตอน 4 ตัว ส่วนควิโนลีน เยลโลว์ได้ใช้อิเลกตรอนที่มีจำนวนเท่ากับโปรตอน

ความสัมพันธ์โดยกรงระหว่างกระแสดิฟฟิวชันและความเข้มข้นของสีได้ปรากฏ ในช่วงความเข้มข้น 10^{-5}– 10^{-4} โมลาร์และมีขีดจำกัดในการหาปริมาณเป็น 1.5×10^{-5} โมลาร์ สำหรับทาร์ทราซีน 1.0×10^{-5} โมลาร์สำหรับบริลเลียนบลู เอฟซีเอฟ และ 2.0×10^{-5} โมลาร์สำหรับ ควิโนลีน เยลโลว์

รีดักชันของสีผสมระหว่างทาร์ทราซีน และบริลเลียน บลู เอฟซีเอฟ ในสาร ละลายที่เป็นน้ำได้ปรากฏว่าเกิดเวฟที่มีรูปปิดไปหรือเกิดเวฟซ้อนกัน ดังนั้นการวิเคราะห์ ทางโพลาโรกราฟีของสีเดี่ยวแต่ละตัวในสีผสมจึงไม่แนะนำ

สีเหลืองในแฟนต้า รสสัปปะรดได้ตรวจพบว่าเป็น ทาร์ทราซีน และมีปริมาณในเครื่องดื่มชนิดนี้อยู่ในช่วง 3.99–4.70 มิลลิกรัมต่อหนึ่งลิตร

Thesis Title	Polarographic Study of Some Yellow and Blue Food Dyes
Name	Miss Waraporn Achimangkur
Thesis Advisor	Associate Professor Proespun Kanatharana, Ph.D.
Department	Chemistry
Academic	1979

ABSTRACT

The food dyes used are in high purity , tested by paper chromatographic and spectrophotometric methods; they are Tartrazine, Brilliant Blue FCF and Quinoline Yellow. Their polarographic behaviors in 0.1 M $(C_2H_5)_4NCl$, 0.1 M KCl and 0.1 M KNO_3 were studied at pH 1-12, using McIlvaine and Michaelis buffers . The reduction processes were diffusion controlled . Tartrazine provided one reduction wave at any pH. Two well-defined waves of Brilliant Blue FCF were obtained at any pH except at pH 2.7 to 4.3 in 0.1 M KCl and 0.1 M KNO_3 the two waves were overlapped . Quinoline Yellow in borate buffer provided one well-defined wave at pH 1.3-2.1 and 8.1-11.8 , in phosphate buffer it yielded two well-defined waves at pH 4.6-11.1 . The half wave potential of every dye solution shifted to more negative potential as its pH increased and its diffusion current was also dependent on pH . The pKa of Tartrazine was found to be 4.0 .

The reversibilities were detected in pH 4.0-12.0 for Tartrazine, pH 1.5-2.2 for the second wave of Brilliant Blue FCF . At other pH of Tartrazine and Brilliant Blue FCF and at any pH of Quinoline Yellow the

electrode processes were irreversible . It was found that the polarographic reduction of Tartrazine involved 2 electrons and 2 protons and Brilliant Blue FCF involved 2 electrons and 4 protons . Quinoline Yellow consumed the equal numbers of electron and proton.

A linear relationship between the diffusion current and the dye concentration was resulted in the concentration 10^{-5} -10^{-4} M as well as the detection limits were 1.5×10^{-5} M for Tartrazine , 1.0×10^{-5} M for Brilliant Blue FCF and 2.0×10^{-5} M for Quinoline Yellow .

Reduction of the mixture of Tartrazine and Brilliant Blue FCF in aqueous solution provided a distorted or an overlapped wave, thus , the polarographic analysis of each single dye in the mixture was not suggested .

The yellow color in Fanta (**pineapple flavor**) **was identified to be Tartrazine and its content in this beverage was found in the range 3.99-4.70 mg/dm^3 .**

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express the extremely grateful acknowledgement to her advisor Associate Professor Dr. Proespun Kanatharana for her helpful guidance and assistance throughout this work. The author wishes to express her appreciation to Mrs. Boonsalpa Boontinand, Dr. Pirawan Bhanthumnavin and Dr. Siri Varothai for their helps as thesis examiners. The author also wishes to thank the University Development Commission for granting scholarship .

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI).....iv

ABSTRACT.....vi

ACKNOWLEDGEMENTS.....viii

LIST OF TABLES.....x

LIST OF FIGURES.....xiii

CHAPTER

I INTRODUCTION.....1

II POLAROGRAPHY AND PAPER CHROMATOGRAPHY.....9

III EXPERIMENT

3.1 Chemicals and reagents.....21

3.2 Apparatus.....22

3.3 Procedure.....22

IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Purities of the dyes.....27

4.2 Polarographic behavior.....38

4.3 Mixture of Tartrazine and Brilliant Blue FCF.....104

4.4 Food colors in some beverages.....107

V CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....115

BIBLIOGRAPHY.....119

VITA.....123

LIST OF TABLES

Table — Page

1 The acceptable daily intakes for FD&C Blue No. 1 and FD&C Yellow No. 5 7

2 R_f values of Quinoline Yellow, Tartrazine and Brilliant Blue FCF 30

3 Absorption characteristics of dyes in the visible region 34

4 Effects of concentrations on the limiting currents of various dyes 40

5 Effects of mercury heights on the limiting currents of various dyes 44

6 Effects of temperatures on the limiting currents of various dyes 46

7 Effect of pH on the polarographic wave of Tartrazine in 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$ 51

8 Effect of pH on the polarographic wave of Tartrazine in 0.1M KCl 52

9 Effect of pH on the polarographic wave of Tartrazine in 0.1M KNO_3 53

10 Effects of pH on the polarographic waves of Brilliant Blue FCF in 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$ 60

11 Effects of pH on the polarographic waves of Brilliant Blue FCF in 0.1M KCl 61

12 Effects of pH on the polarographic waves of Brilliant Blue FCF in 0.1M KNO_3 62

LIST OF TABLES (continued)

Table Page

13 Effect of pH on the polarographic wave of Quinoline Yellow in borate buffer and 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$.....70

14 Effect of pH on the polarographic wave of Quinoline Yellow in borate buffer and 0.1M KCl.....71

15 Effect of pH on the polarographic wave of Quinoline Yellow in borate buffer and 0.1M KNO_3.....72

16 Effects of pH on the polarographic waves of Quinoline Yellow in phosphate buffer and 0.1 M $(C_2H_5)_4NCl$...79

17 Effects of pH on the polarographic waves of Quinoline Yellow in phosphate buffer and 0.1M KCl.....80

18 Effects of pH on the polarographic waves of Quinoline Yellow in phosphate buffer and 0.1M KNO_3.....81

19 Tests for reversibilities of Tartrazine in various electrolytes.....85

20 Tests for reversibilities of Brilliant Blue FCF in various electrolytes.....87

21 Tests for reversibilities of Quinoline Yellow in phosphate buffer and various electrolytes.....89

22 Numbers of electron transfer, product of transfer coefficient and electron transfer and proton transport for Tartrazine.....93

23 Numbers of electron transfer, product of transfer coefficient and electron transfer and proton transport for Brilliant Blue FCF.....94

LIST OF TABLES (continued)

Table Page

24 Product of transfer coefficient and electron transfer and proton transport for Quinoline Yellow in phosphate buffer.....96

25 The relationships between the concentrations and the diffusion currents of Tartrazine , Brilliant Blue FCF, and Quinoline Yellow 101

26 The paper chromatograms and polarograms of the mixture including the shade observed 105

27 R_f values of the yellow and green colors in some beverages..112

28 The maximum absorption wavelengths of the dyes in some beverages in acid solution 113

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	Polarogram for cadmium ion	10
2	Paper chromatogram of two-component mixture	17
3	Graphic representation of the standard addition method	20
4	Paper chromatogram of dyes	28
5A	Comparison of UV-visible spectra of Tartrazine between literature and experiment	31
5B	UV-visible spectra of Brilliant Blue FCF	32
5C	UV-visible spectra of Quinoline Yellow	33
6A	Comparison of IR spectra of Tartrazine between literature and experiment	35
6B	IR spectra of Brilliant Blue FCF	36
6C	IR spectra of Quinoline Yellow	37
7	The dependences of concentrations on limiting currents for the first wave of various dye solutions	41
8	The dependences of concentrations on limiting currents for the second wave of various dye solutions	42
9	The dependences of square roots of mercury heights and mercury heights on limiting currents of various dye solutions	45
10	The polarograms of Tartrazine in 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$	48
11	The polarograms of Tartrazine in 0.1M KCl	49
12	The polarograms of Tartrazine in 0.1M KNO_3	50

LIST OF FIGURES (continued)

Figure		Page
13	The effects of pH on half wave potentials of Tartrazine	54
14	The effects of pH on the diffusion currents of Tartrazine	55
15	The polarograms of Brilliant Blue FCF in 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$	57
16	The polarograms of Brilliant Blue FCF in 0.1M KCl	58
17	The polarograms of Brilliant Blue FCF in 0.1M KNO_3	59
18	The effects of pH on the half wave potentials of Brilliant Blue FCF	63
19	The effects of pH on the diffusion currents for the first wave of Brilliant Blue FCF	64
20	The effects of pH on the diffusion currents for the second wave of Brilliant Blue FCF	65
21	The polarograms of Quinoline Yellow for borate buffer in 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$	67
22	The polarograms of Quinoline Yellow for borate buffer in 0.1M KCl	68
23	The polarograms of Quinoline Yellow for borate buffer in 0.1M KNO_3	69
24	The effects of pH on the half wave potentials of Quinoline Yellow in borate buffer	73

LIST OF FIGURES (continued)

Figure		Page
25	The effects of pH on the diffusion currents of Quinoline Yellow in borate buffer	74
26	The polarograms of Quinoline Yellow in phosphate buffer in 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$	76
27	The polarograms of Quinoline Yellow in phosphate buffer in 0.1M KCl	77
28	The polarograms of Quinoline Yellow in phosphate buffer in 0.1M KNO_3	78
29	The effects of pH on the half wave potentials of Quinoline Yellow in phosphate buffer	82
30	The effects of pH on the diffusion currents of Quinoline Yellow in phosphate buffer	83
31A-C	The relationships between concentrations and the diffusion currents of the first wave of various dye solutions	102
31D-E	The relationships between concentrations and the diffusion currents of the second wave of various dye solutions	103
32	The polarograms of Tartrazine, Mixture and Brilliant Blue FCF in 0.1M KCl	106
33	The polarograms of Mixture in 0.1M $(C_2H_5)_4NCl$	108
34	The polarograms of Mixture in 0.1M KCl	109
35	The polarograms of Mixture in 0.1M KNO_3	110
36	Graphical determination of Tartrazine in Fanta (pineapple flavor)	114