

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

На правах рукописи

КАЗИМИРОВА КСЕНИЯ ОЛЕГОВНА

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ
АЗОКРАСИТЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

Специальность 1.4.2. Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Заслуженный деятель науки РФ
Штыков Сергей Николаевич
доктор химических наук, профессор

САРАТОВ
2024

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химической экологии
Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Саратовский национальный
исследовательский государственный университет имени
Н.Г. Чернышевского»

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	8
Основная часть.....	14
Глава 1. Обзор литературы. Получение, модификация и применение магнитных наночастиц.	14
1.1 Азокрасители, методы их концентрирования и особенности МТФЭ....	14
1.2 Магнитные наночастицы, их состав и свойства.....	17
1.3 Получение, модификация и применение магнитных наночастиц	19
1.3.1 Методы синтеза магнитных наночастиц магнетита.....	19
1.3.2 Модификация магнитных наночастиц неорганическими молекулами и поверхностно-активными веществами	25
1.3.3 Модификация магнитных наночастиц полимерными полиэлектролитами.....	26
1.4 Определение синтетических красителей в объектах с применением МТФЭ.....	34
Глава 2. Оборудование, реактивы, методы исследования, аппаратура, методики синтеза МНЧ. Расчет параметров сорбции.....	44
2.1 Вспомогательное оборудование.....	44
2.2 Реактивы.....	45
2.3 Методы исследования и аппаратура.....	52
2.4 Методики синтеза и модификации поверхности МНЧ магнетита молекулами полиэлектролитов и ПАВ.....	56
2.4.1 Методика синтеза нестабилизированных МНЧ магнетита.....	56
2.4.2 Методика функционализации хитозаном	57
2.4.3 Методика функционализации полиэтиленгликолем	57
2.4.4 Методика функционализации бромидом цетилтриметиламмония и додецилсульфатом натрия	58
2.4.5 Методика функционализации полиакриловой кислотой.....	58
2.4.6 Методика сорбции азокрасителей	59
2.4.7 Методика десорбции азокрасителей	61
2.4.8 Методика концентрирования азокрасителей	63
2.4.9 Методики эксперимента и расчета изотерм сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.....	64
2.4.10 Методики расчета параметров кинетики сорбции.....	64
2.4.11 Методика сорбционно-спектрометрического определения некоторых азокрасителей с применением метода частичных проекций на латентные структуры (PLS1).....	65
2.4.12 Методики определения некоторых пищевых азокрасителей методом ВЭЖХ.....	69

2.4.13 Обработка результатов измерений и оценка метрологических характеристик.....	69
Глава 3. Синтез, модификация и характеристика МНЧ магнетита.....	71
3.1 Синтез и свойства магнетита	71
3.1.1 Свойства МНЧ, модифицированных полимерными молекулами.....	75
3.1.2 Свойства МНЧ магнетита, модифицированных ЦТАБ.....	87
3.2 Влияние времени на дзета-потенциал и размер модифицированных МНЧ...	95
3.3 Влияние концентрации модификатора на дзета-потенциал и размер модифицированных МНЧ.....	97
Глава 4. Сорбционные свойства модифицированных МНЧ магнетита.....	99
4.1 Влияние pH среды на дзета-потенциал МНЧ.....	102
4.2 Влияние pH среды на спектры поглощения азокрасителей	105
4.3 Взаимодействие азокрасителей с полиэлектролитами.....	108
4.4 Влияние структурных факторов на степень извлечения азокрасителей.....	110
4.4.1 Влияние природы заместителей.....	110
4.4.2 Влияние числа гидроксильных групп	113
4.4.3 Влияние числа ароматических циклов.....	116
4.4.4 Влияние числа сульфогрупп	118
4.4.5 Влияние природы модификатора.....	121
4.5 Влияние различных параметров на сорбцию азокрасителей на модифицированных МНЧ.....	123
4.5.1 Влияние времени контакта фаз	123
4.5.2 Влияние массы сорбента и концентрации красителей	128
4.6 Десорбция азокрасителей	134
4.7 Параметры концентрирования и распределения азокрасителей	140
Глава 5. Определение пищевых азокрасителей в объектах с применением концентрирования на МНЧ.....	152
5.1 Сорбционно-спектрометрическое определение некоторых пищевых азокрасителей.....	153
5.2 Сорбционно-хроматографическое определение пищевых азокрасителей в их смеси.....	155
5.3 Хемометрический подход к сорбционно-спектрометрическому определению азокрасителей в их смеси без предварительного разделения.....	158
Перспективы.....	161
Заключение.....	164
Список использованных источников	167
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	184

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ТФЭ – твердофазная экстракция;
МТФЭ – магнитная ТФЭ;
МНЧ – магнитные наночастицы;
НЧ – наночастицы;
ЛК – лимонная кислота;
ПЭГ – полиэтиленгликоль;
ПАВ – поверхностно-активное вещество;
ДДС – додецил сульфат натрия;
ДДБС – додецилбензолсульфонат натрия;
ЦТАБ – цетилтриметиламмония бромид;
ПЭИ – полиэтиленимин;
ХТЗ – хитозан;
ПВС – поливиниловый спирт;
ПМАК – полиметилметакрилат;
ПАК – полиакриловая кислота;
ПГК – полиглутаминовая кислота;
ПАА – полиакриламид;
ПАНИ – полианилин;
ПП – полипиррол;
ПТ – политиофен;
Р6Ж – родамин 6Ж;
ГА – глутаровый алтдегид;
УЗ – ультразвук;
КЦ – карбоксилированная целлюлоза;
ИПЭК – интерполиэлектrolитные комплексы;
ПЭК – полиэлектролитные комплексы;
ЛДА – лазерный доплеровский анемометр;
ДТА – дифференциальный термический анализ;
НРТЕМ – ПЭМ высокого разрешения;
БЭТ – метод Брауэра-Эммета-Теллера;

БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенды;
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
АЦН – ацетонитрил;
ПФ – подвижная фаза;
ЛП – латентные переменные;
Е102 – татразин;
Е110 – желтый солнечный закат;
Е122 – азорубин;
Е124 – понсо 4R;
Е129 – очаровательный красный;
Е151 – бриллиантовый черный;
МО – метиловый оранжевый;
МК – метиловый красный;
МЖ – метиловый желтый;
ХИ – хризоидин;
ФАДПА – 4-(4-фенилазо)-N,N-дипропиланилин;
Тр-0 – тропеолин-0;
Тр-000 – тропеолин-000;
ФЛ – флуоресцеин;
ЭО – эозин;
ЭРТ – эритрозин;
РС – родамин С;
КФ – кристаллический фиолетовый;
ААБ – ацетатно-аммиачный буфер;
S – стандартное отклонение;
СКО – среднеквадратичное отклонение;
Sr – относительное стандартное отклонение;
 Δx – доверительный интервал;
ПО – предел обнаружения;
 R_{wp} – R-фактор профиля;
 χ^2 – индекс согласия;

a, b и c – параметры решетки;

D – диаметр кристаллитов;

Ms – намагниченность насыщения;

ЭА – электроноакцепторные;

ЭД – электронодонорные;

lgD – коэффициент распределения;

K – коэффициент концентрирования;

LDR – линейный диапазон;

LOD – предел обнаружения;

LOQ – предел определения.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Азокрасители широко используют в различных отраслях текстильной, пищевой, косметической, фармацевтической промышленности ввиду их невысокой стоимости, широкой цветовой гаммы, устойчивости к выцветанию и простоты применения. В результате красители попадают в сточные воды, из которых их надо удалять, а остаточное содержание контролировать. Другим основанием для разработки методов контроля содержания красителей является их нормирование в пищевых и фармацевтических объектах, а также необходимость выявления случаев фальсификации, обусловленных небольшим числом разрешенных к применению красителей. Применение пищевых красителей и нормы их безопасного содержания в продуктах питания регламентируются в документах EFSA, а также законодательствах отдельных стран. Как при определении красителей в объектах, так и их удалении из сточных вод одними из необходимых операций является сорбция и концентрирование. Основным и эффективным в технологическом плане методом концентрирования в последние 15-20 лет признана твердофазная экстракция (ТФЭ). Метод прост, не требует больших материальных затрат, совместим с операцией пробоотбора, не загрязняет окружающую среду. Недостаток ТФЭ состоит в больших затратах времени при отделении сорбента от матричного раствора фильтрованием или центрифугированием. Этого несовершенства лишен относительно новый вариант ТФЭ - метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), основанный на использовании в качестве сорбента магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа. Это вызвано необычным физическим свойством МНЧ – явлением суперпарамагнетизма, которое лежит в основе локального концентрирования и быстрого отделения МНЧ от раствора действием постоянного магнита на стадии пробоподготовки. применяемого как для очистки сточных вод от загрязнителей, так и концентрирования следов определяемых веществ в аналитической химии. Метод МТФЭ применяют в том

числе и для сорбции пищевых азокрасителей. Основным сорбентом в методе МТФЭ, вследствие простоты получения, нетоксичности и биосовместимости, является наномagnetит. С целью повышения устойчивости наночастиц в растворе, улучшении избирательности и эффективности сорбции аналитов поверхность МНЧ функционализируют оксидом кремния, различными формами наноуглерода, молекулами ПАВ или полимеров. Наиболее часто для функционализации МНЧ magnetита применяют различные полиэлектrolиты, иногда малодоступные и дорогие, и молекулы ПАВ. Выбор и тех и других не всегда обоснован и не позволяет понять закономерности сорбции и выбрать лучший модификатор для концентрирования того или иного азокрасителя. Другим недостатком описанных в литературе сорбентов, предложенных для извлечения и концентрирования азокрасителей, является многостадийность процесса их синтеза и модификации, требующая от 5 до 50 часов.

Цель работы состояла в выявлении закономерностей сорбции и концентрирования азокрасителей на модифицированных полиэлектrolитами наночастицах magnetита и разработке методик их определения в некоторых пищевых объектах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести анализ подходов к сорбции и концентрированию азокрасителей в пищевых объектах с применением МНЧ. Рассмотреть методы модификации МНЧ magnetита для МТФЭ пищевых азокрасителей и выбрать модификаторы.

2. Выбрать условия синтеза и модификации МНЧ magnetита катионными полиэлектrolитами и катионными ПАВ, охарактеризовать размер, состав, структуру, пористость, удельную поверхность, магнитные свойства и дзета-потенциал синтезированных сорбентов.

3. Сравнить сорбционное поведение азокрасителей разной структуры на выбранных модификаторах поверхности наномagnetита, выявить

закономерности сорбции, взаимосвязь природы модификатора и природы красителя и предложить наиболее перспективные модификаторы МНЧ для сорбции пищевых и иных азокрасителей.

4. Провести моделирование изотерм и кинетики сорбции азокрасителей.

5. Разработать методики сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-хроматографического определения азокрасителей; предложить сорбционно-спектрофотометрический способ определения азокрасителей в смеси без их разделения с применением хеометрического подхода.

Научная новизна. Проведено сравнение размера, состава, структуры, магнитных свойств и дзета-потенциала МНЧ магнетита, покрытых катионными модификаторами полиэтиленимином (ПЭИ), хитозаном (ХТЗ), полиакриловой кислотой (ПАК) и бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ).

Установлен характер влияния pH среды, времени контакта фаз, массы сорбента, начальной концентрации красителя на сорбцию и десорбцию азокрасителей на модифицированных МНЧ. Рассчитаны степени извлечения, коэффициенты концентрирования и распределения в системе вода-твердая фаза азокрасителей и оценены перспективы применения МНЧ для извлечения других классов красителей.

Получены модели изотерм и кинетики сорбции азокрасителей. Предположен механизм процесса; дано сравнение сорбционной емкости модифицированных сорбентов.

Разработаны способы сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-хроматографического определения пищевых азокрасителей. Предложен хеометрический подход для сорбционно-спектрофотометрического определения пищевых азокрасителей в их смеси после десорбции.

Практическая значимость. Предложены методики эффективного извлечения и концентрирования азокрасителей, основанные на варьировании модификации поверхности наночастиц магнетита, которые могут быть использованы как в анализе, так и в очистке сточных вод.

Показано, что применение концентрирования на магнитных наночастицах позволяет проводить отделение сорбента от водной матрицы в течение нескольких десятков секунд, что позволяет сократить время анализа.

Предложена методология варьирования условий сорбции красителей, основанная на изменении природы модификатора.

Таким образом, практическая значимость работы состоит в понижении предела обнаружения и расширения диапазона определяемых содержаний азокрасителей спектрофотометрическим методом в водных растворах.

Автор выносит на защиту следующие результаты.

1. Зависимости влияния природы модификатора на характеристики МНЧ.
2. Характер влияния условий (рН среды, времени контакта фаз, массы сорбента, начальной концентрации красителя) протекания процессов сорбции/десорбции азокрасителей на модифицированных МНЧ, рассчитанные степени извлечения, коэффициенты концентрирования и распределения в системе вода-твердая фаза азо- и других классов красителей.
3. Модели изотерм и кинетики сорбции азокрасителей на модифицированных МНЧ магнетита.
4. Методики спектрофотометрического и хроматографического определения азокрасителей.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в постановке цели и задач исследования, в проведении основных экспериментальных и теоретических исследований, обработке и обсуждении результатов работы, их анализе, а также в подготовке статей, тезисов докладов, представлении результатов на научных конференциях. В диссертации обобщены результаты, полученные лично автором и совместно с соавторами публикаций.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических и аналитических методов исследования, соответствием между результатами, полученными разными методами, а также отсутствием противоречий с известными физико-химическими

закономерностями, апробацией данных на всероссийских и международных конференциях, публикацией основных результатов в профильных журналах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования доложены на всероссийских и международных конференциях: Всерос. молодежной конф. с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» всерос. молодежной конф. с международ. участием (Россия, Москва, 2015 года), XXVII Менделеевск. конф. молодых ученых (Россия, Уфа, 2017), XII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Россия, Саратов, 2017, 2020, 2021 г.), «III, IV съезде аналитиков России» (Россия, Москва, 2017, 2022 г.); V, VI Всероссийских симпозиумах «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Россия, Туапсе 2018; 2021г.); I, II, III, IV Школах-конф. для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (с международным участием) в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (Россия, Казань, 2019; 2020; 2021; 2022, 2023 г.); III и IV Всерос. конф. по аналитической спектроскопии с международным участием. (Россия, Краснодар, 2019; Туапсе, 2023г.), II Всерос. конф. «Химия биологически активных веществ» (Россия, Саратов, 2019); Проблемы теоретической и экспериментальной химии: XXXI Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В.М. Жуковского, (Россия, Екатеринбург, 2021), Международной научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Россия, Москва 2023).

Финансовая поддержка работы осуществлялась в рамках следующих грантов: Российского фонда фундаментальных исследований (**РФФИ № 15-03-99704**) "Синтез, модификация и применение магнитных наночастиц для

концентрирования и определения биологически активных веществ"; **РФФИ № 18-03-01029** «Разделение, концентрирование и определение биологически активных веществ с применением твердых и жидких нанообъектов как инструментов химического анализа»; Российского научного фонда (**РНФ № 21-13-00267**) «Многофункциональные наноплатформы как инструмент концентрирования и определения биологически активных веществ».

Публикации. Опубликовано 38 работ, из них 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 7 статей в сборниках, индексируемых в РИНЦ, 25 тезисов докладов международных и Всероссийских конференций.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, состоящего из 200 наименований. Работа изложена на 189 страницах, включает 36 таблиц и 51 рисунок.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту, апробация работы, её структура, сведения о публикациях.

В первой главе приведен обзор литературы, в котором кратко проанализированы данные по некоторым способам получения магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита, их модификации и применению их в качестве сорбентов пищевых синтетических азо- и других красителей, а также твердофазному концентрированию красителей с применением МНЧ. **Во второй главе** описано применяемое в работе оборудование, посуда, реактивы, аппаратура и методики проводимых исследований, в том числе методики спектрофотометрического, хроматографического, хеометрического определения, а также сорбции и десорбции пищевых азокрасителей в статических условиях, рассмотрены методы расчета характеристик сорбции, концентрирования, распределения в системе жидкость – твердое тело, условия определения размера МНЧ и распределения по размерам, пористости, термических характеристик, намагниченности, дзета-потенциала. **В третьей**

главе рассмотрены основные физико-химические характеристики синтезированных МНЧ, до и после модификации полиэлектролитами и ПАВ. **В главе 4** приведены результаты изучения сорбционных свойств модифицированных наночастиц и влияние на них некоторых параметров (рН среды, времени контакта фаз, массы сорбента, концентрации и структуры красителей), а также найденные закономерности сорбции и концентрирования красителей. **В главе 5** рассмотрено практическое применение установленных закономерностей сорбции азокрасителей, результаты их определения в пищевых объектах сорбционно-спектрофотометрическим, сорбционно-хроматографическим методами и раздельного определения красителей в смеси после десорбции сорбционно-спектрофотометрическим методом с привлечением хемометрического подхода.

В заключении обсуждается соответствие полученных результатов ранее поставленным задачам, намечены перспективы дальнейших исследований.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

1.1 Азокрасители, методы их концентрирования и особенности МТФЭ

Азокрасители широко используют для придания привлекательного вида синтетическим и натуральным тканям, полимерным материалам, изделиям из кожи, косметической и фармацевтической продукции, продуктам питания, кондитерским изделиям, напиткам и т.д. Красители используют в производстве полуфабрикатов, кексов, бисквитов, желе, напитков. Кроме того их применяют в косметической (губная помада, румяна), а также в фармацевтической промышленности для окрашивания оболочки лекарств. Число синтетических красителей, разрешенных к использованию в пищевых продуктах, фармацевтических и косметических препаратах, довольно ограничено, их содержание нормируется на законодательном уровне из-за возможного воздействия на здоровье человека. Кроме того, пищевые красители часто

фальсифицируют, что делает весьма востребованным их аналитический контроль в пищевых и фармацевтических объектах [1, 2]. Другая проблема, связанная с применением синтетических красителей, их удаление из сточных вод. Как при определении красителей в объектах, так и их удалении из сточных вод одной из необходимых операций является концентрирование. Основным и эффективным в технологическом плане методом концентрирования в последние 15-20 лет признана твердофазная экстракция (ТФЭ) [3, 4]. Метод прост, не требует больших материальных затрат, совместим с операцией пробоотбора, не загрязняет окружающую среду.

Недостаток сорбционного концентрирования состоит в больших затратах времени при отделении сорбента от матричного раствора фильтрованием или центрифугированием. Этому несовершенству лишен относительно новый вариант ТФЭ - метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), основанный на использовании в качестве сорбента магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа, в основном магнетита Fe_3O_4 [5-7]. Эффект суперпарамагнетизма МНЧ, имеющий квантовую природу, позволяет в течение 10–20 секунд отделять сорбент с аналитом от жидкой матрицы с помощью внешнего магнитного поля. Наночастицы оксидов железа не токсичны и могут быть функционализированы за счет модификации поверхности различными низкомолекулярными органическими соединениями, оксидами металлов и кремния, различными видами наночастиц углерода, молекулами ПАВ или полимеров с целью повышения их устойчивости в растворе, избирательности и эффективности сорбции. Явление суперпарамагнетизма позволяет отделять сорбент МНЧ с аналитом действием внешнего магнитного поля за 10–20 с.

Эффективность МТФЭ зависит от характера взаимодействия аналита и сорбента, времени контакта фаз и площади поверхности сорбента. Дополнительная функционализация поверхности наночастиц Fe_3O_4 может существенно повысить экстракционную способность и селективность метода МТФЭ.

Пробоподготовка с использованием МТФЭ сводится к схеме, представленной на рисунке. 1. Первоначально к раствору аналита добавляют функционализированные МНЧ и перемешивают в течение определенного времени, необходимого для количественного извлечения аналитов. Затем магнитный сорбент отделяют от раствора, накладывая внешнее магнитное поле. После снятия этого поля сорбент мгновенно теряет свои магнитные свойства и снова превращается в суспензию. После чего к ней добавляют

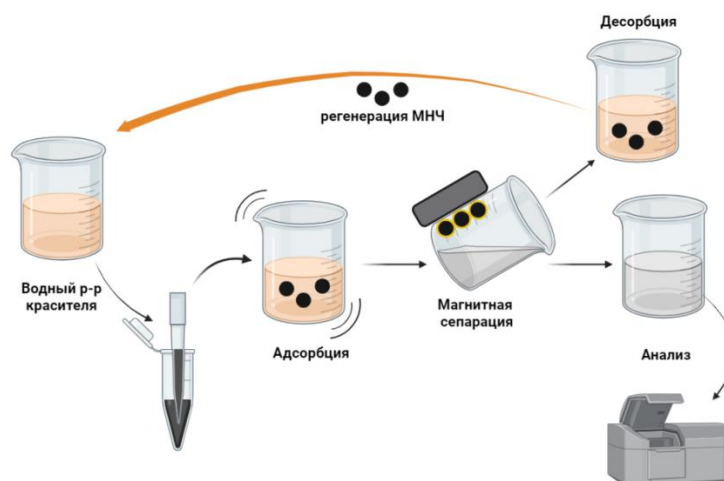


Рис. 1.1 Схема МТФЭ

раствор для промывания, а затем элюент, необходимый для десорбции аналита. Установлено, что после десорбции адсорбированных молекул аналита (азокрасителя) с поверхности магнитного адсорбента возможно его повторное использование. Кроме того, увеличение площади контакта фаз за счет равномерного распределения магнитного сорбента в растворе обеспечивает быстрый массоперенос, а уменьшение размера частиц сорбента увеличивает количество центров сорбции целевых аналитов на поверхности, что обуславливает высокую сорбционную емкость, большую площадь поверхности, приводит к хорошей скорости извлечения определяемых аналитов, значительным коэффициентам распределения и высокой эффективности концентрирования. В ряде случаев с помощью МТФЭ получается выделять аналиты из сложных объектов без предварительного отделения компонентов матрицы. Поэтому наночастицы магнетита рассматриваются как недорогие,

доступные, магнитно разделяемые адсорбенты для легкой, эффективной, экономичной адсорбции молекул азокрасителей из водных образцов, делая МТФЭ эффективным, быстрым и высокочувствительным методом [8].

1.2 Магнитные наночастицы, их состав и свойства

Наночастицы (НЧ) представляют собой частицы в широком диапазоне размеров от 1 нм до 100 нм, хотя имеются примеры размером в несколько сотен нанометров из неорганического или органического (например, полимерного) материала. Это связано с тем фактом, что свойства НЧ отличаются от свойств большинства макроматериалов того же состава. Вследствие малого размера НЧ имеют большое количество фазовых границ и развитую удельную поверхность, что важно в формировании их необычных физических свойств таких как: высокая реакционная способность, выраженная сорбционная активность, склонность к агрегации и др. В качестве нанообъектов могут выступать мицеллы, наночастицы пористых материалов [9], полимерные конъюгаты [10], белковые (альбуминовые) наночастицы (НЧ) [11], полимерные мицеллы [12-14], микросферы [15], другие наночастицы [16], нановолокна [17] и мембраны [18]. Их уникальные свойства проявляются при размерах 2-30 нм.

МНЧ в наноразмерном состоянии привлекают особый интерес из-за ряда необычных свойств, связанных с проявлением квантово-размерных эффектов, например: суперпарамагнетизм, большой магнитокалорический эффект, повышенная намагниченность и магнитная анизотропия, которыми можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, что обуславливает их бесспорное достоинство перед другими НЧ. Магнитные свойства МНЧ зависят от их размера, формы, химического состава, микроструктуры, типа кристаллической решетки, окружающей матрицы и других факторов. Важно, что эти свойства проявляются только в присутствии внешнего магнитного поля, а при его удалении они исчезают.

Ядро МНЧ состоит в основном из оксидов железа, которые могут быть в форме магнетита (Fe_3O_4), гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). вюстита

(FeO), феррита (α -Fe), и гетита (FeOOH) и FeO [19]. Примерами других магнитных наночастиц являются оксиды Co_3O_4 , Mn_3O_4 , а также ферриты MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и другие соединения и металлы. Fe_3O_4 имеет кубическую структуру инверсной шпинели, в которой ионы Fe^{2+} распределены в октаэдрических позициях; а ионы Fe^{3+} хаотично распределены между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями [20, 21].

Магнетит чаще всего используется в качестве ядра для получения МНЧ. Магнитные свойства и простота получения МНЧ в большом количестве, а также способность изменения свойств поверхностного слоя позволяют расширять диапазон их потенциального применения в различных областях исследований, например, в катализе [22], биомедицинских, диагностических и терапевтических целях [23], а также биологических исследованиях [24]. Кроме того, МНЧ можно повторно использовать или рециркулировать, т.к. промывка магнитного сорбента подходящими растворителями дает возможность повторного использования [18].

Таким образом, наиболее перспективными МНЧ на настоящий момент являются оксиды железа, в частности Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако чистые, непокрытые наночастицы магнетита имеют некоторые ограничения в использовании из-за способности спонтанно образовывать агрегаты (результат стремления системы к снижению поверхностной энергии, как под влиянием магнитного поля, так и среды) [25]. Более того, нефункционализированные наночастицы Fe_3O_4 характеризуются высокой химической активностью и склонностью к окислению, что часто приводит к снижению или полной потере магнитных свойств. Покрытие ядра магнетита «оболочкой», в качестве которой могут выступать неорганические и органические соединения, поверхностно-активные вещества и полимеры, стабилизирует наноманитный материал и, как следствие, расширяет возможности его применения, например, в промышленности [26, 27]. Это дает возможность регулировать избирательность сорбции, а также улучшить устойчивость сорбента в различных средах, что важно для практического использования таких материалов. Кроме того,

большим преимуществом наночастиц Fe_3O_4 является их биологическая совместимость [28-30].

1.3 Получение, модификация и применение магнитных наночастиц

1.3.1 Методы синтеза магнитных наночастиц магнетита

Главными требованиями к методу синтеза МНЧ являются экспрессность, простота, хорошая воспроизводимость и небольшая стоимость. Синтез сорбционных магнитных наноматериалов с контролируемым размером наночастиц и фазовым составом позволил повысить их сорбционные возможности и селективность в тысячи раз [31].

Методы получения магнитных наночастиц можно классифицировать по типу процесса, в результате которого получается магнитный наноматериал. В настоящее время можно выделить следующие подходы к синтезу: химический, физический, например лазерный пиролиз [32], и биологический (белковый или бактериальный синтез [33]. Все перечисленные подходы имеют свои преимущества и недостатки.

Самым распространенным методом получения магнитных наночастиц (МНЧ) является химический синтез, который включает соосаждение [31, 34], гидротермальный метод [35-38], термическое разложение [39], микроэмульсионный [40], микроволновой нагрев [41, 42], *другие* методы [43-47].

Наиболее популярным методом получения МНЧ магнетита (ферромагнитных жидкостей) считается метод химического соосаждения. Данный метод был предложен Рене Массартом, посвященный синтезу и стабильности коллоидной системы - магнетита в водных растворах при различных значениях pH-среды [48]. Данный подход широко используется для получения наномагнетита, предназначенного для биомедицинских применений. Этот метод заключается в получении коллоидного магнетита гидролизом смеси хлоридов железа (II) и (III) в молярном соотношении 1: 2 в присутствии избытка водного раствора щелочи (аммония) в инертной атмосфере при

комнатной или повышенной температуре. Важным фактором является необходимость поддержки анаэробных условий реакции для предотвращения перехода магнетита в оксид железа (III), а затем в гидроксид железа (III). Чтобы избежать окисления магнетита при синтезе наночастиц, вводят различные виды стабилизаторов для защиты магнетита от кислорода. Важное значение имеет соотношение ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, температура, pH и тип используемого основного раствора [49, 50].

Главным достоинством данного метода является простота получения большого количества МНЧ магнетита с высокой воспроизводимостью. Следует отметить, что, несмотря на простоту получения магнитных частиц этим методом, существует ряд факторов, которые оказывают значительное влияние на их размер и форму. Поэтому, для получения монодисперсного магнитного оксида железа методом соосаждения необходим контроль образования наночастиц.

Недостатком данного метода является получение МНЧ магнетита с большим распределением по размерам (дисперсия 10 – 40 %). Причиной этого является большая площадь поверхности полученных МНЧ с высокой поверхностной энергией, вызывающей агрегацию МНЧ. Данный процесс носит неконтролируемый и хаотичный характер, и чтобы его устранить, необходимо существенно уменьшить или исключить взаимодействие между частицами путем их модификации.

Согласно анализу литературных данных, разработаны различные стратегии синтеза с использованием метода химического соосаждения для получения стабильных, однородных кристаллических частиц меньшего размера. Авторами [51] были синтезированы наночастицы магнетита (Fe_3O_4) со средним размером частиц (12.9 ± 3) нм. К смеси растворов солей железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mM) и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (38 mM) с мольным соотношением $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 2:1$ добавляли 25 мл NaOH (0.4 M) со скоростью 200 мкл/мин. и $\text{NH}_3(\text{г})$, (3.3 % об./об.) 2.5 мкл/мин. с постоянной скоростью подачи $9.52 \cdot 10^{-6}$ г/с, при

комнатной температуре и давлении. Выход фазово-чистых МНЧ составил более 99%. Суспензия была стабильна не менее 3 месяцев при 4°C в атмосфере азота.

В работе [52] авторы впервые успешно синтезировали структуры наночастиц магнетита по типу «ядро-оболочка», покрытых упорядоченным мезопористым углеродом CMK-8 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CMK-8}$), путем карбонизации сахарозы внутри пор Kit-6 мезопористый кремнезем. Сначала синтезированы НЧ магнетита (Fe_3O_4) методом соосаждения смеси $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение 2:1) в водном растворе аммиака (NH_4OH , 25%) при 80°C, а затем поверхность Fe_3O_4 покрывали слоями кремнезема золь-гель методом. Магнитные наночастицы имели сферическую форму в диапазоне размеров <40 нм. Кроме того, изображения ТЕМ показали формирование структуры по типу «ядро-оболочка», подтверждающей создание мезопористой углеродной оболочки на поверхности ядра магнетита.

Авторы [53] синтезировали МНЧ методом обратного соосаждения с добавлением по каплям смеси солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в водный раствор гидроксида аммония (NH_4OH , 3.5 М рН>9) в качестве осаждающего агента при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки при 60°C в течение 60 минут. рН системы поддерживали в пределах 9 – 13 (начальный рН был 13, а конечный - 9). Авторам удалось получить наиболее подходящее мольное соотношение Fe(III) и Fe(II) = 1.5:1 с наилучшими характеристиками магнетита, учитывая, что Fe(II) легко окисляется до Fe(III) . Выход магнетита, синтезированного в этих условиях, составил 81 %. Полученный магнетит был стабилен при рН 2-10.

Магнитный оксид железа (Fe_3O_4) в наноформе в работе авторов [54] синтезирован химическим методом, включающим совместное осаждение с использованием солей железа (0.6 М хлорида железа и 0.3 М раствор сульфата железа) и гидроксида аммония (25% водный р-р) при 400 об/мин при 80°C в течение 30 минут и рН 9-14. В данном случае получены сферические наночастицы со средним размером ~26 нм. Измеренная намагниченность насыщения МНЧ составила 49.88 э.м.е./г. В работе [55] авторы использовали

модифицированный одностадийный синтез методом соосаждения в присутствии глицина, позволяющий получать частицы контролируемого размера и модифицировать поверхность «на месте». Размер частиц уменьшался с 10.2 ± 0.3 до 7.2 ± 0.5 нм за счет увеличения концентрации глицина от 0.06 до 0.60 моль.

Простой, быстрый метод синтеза наночастиц Fe_3O_4 , которые могут быть пригодны для промышленного производства, предложили авторы [56]. В данной работе МНЧ синтезированы методом химического соосаждения из солей железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10мМ) и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15мМ) (в мольном соотношении Fe^{2+} и $\text{Fe}^{3+} = 1 : 1.5$) с добавлением 1М NaOH со скоростью перемешивания 600 об./мин с размером частиц в диапазоне от 50 до 120 нм .

Скорость реакции и константу скорости образования фазы магнетита рассматривали авторы в работе [57]. В этом исследовании общую скорость реакции оценивали на основе концентрации магнетита, полученного в ходе процесса. Наночастицы, синтезированные в разные промежутки времени реакции, имели сферическую форму и очень узкий диапазон размеров частиц, 9–15 нм, дзета-потенциал этих наночастиц составил -41мВ в конце реакции. В начале реакции преобладало наличие более высокой доли маггемита (Fe_2O_3), однако к концу реакции маггемит в конечном итоге превращается в магнетит, тем самым увеличивается магнитная сила наночастиц. Синтез наночастиц имел хороший выход 98.2%, значение скорости реакции $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/мин. с константой скорости $2.074 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Одностадийный синтез магнитных наночастиц магнетита с совместной стабилизацией лимонной кислотой предложен авторами [58]. Высокостабильный и намагниченный водный коллоидный раствор оксида железа ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЛК}$), функционализированный лимонной кислотой (ЛК), получен посредством химической реакции между Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе NaOH при 65°C с последующим добавлением ЛК для функционализации поверхности Fe_3O_4 в течение 25 мин. МНЧ имели размер 19 нм при более низких температурах и в более короткие сроки по сравнению с обычными методами.

Частицы были полусферической формы и монодисперсны. Значение дзета-потенциала свежеприготовленного $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЛК}$ увеличивается с -31 до -45 мВ, значение магнитного насыщения составило (54.8 э.м.е./г).

Синтезированные МНЧ с однородным распределением частиц по размерам (11 нм), высоким откликом на магнитное поле при комнатной температуре и суперпарамагнитной природой получены методом химического соосаждения в работе авторов [59]. На основе анализа температурно-зависимых магнитных свойств в диапазоне 5–300 К исследователи [59] показали, что коэрцитивная сила и остаточная намагниченность в петле гистерезиса для МНЧ уменьшаются с повышением температуры и исчезают при комнатной температуре (т. е. 300 К), демонстрируя, таким образом, суперпарамагнитное поведение. Таким образом, с повышением температуры магнитная восприимчивость синтезированных МНЧ увеличивается, а коэрцитивная сила, обменное смещение, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения уменьшаются.

Несмотря на то, что процедура синтеза методом термического разложения становится более сложной, трудоемкой и трудной для масштабирования, чем реакция соосаждения; этот метод позволяет получать наночастицы магнетита с очень узким распределением по размерам и четко определенными магнитными свойствами [25]. Кроме того, соответствующие пропорции реагентов и контроль температуры определяют синтез МНЧ определенной формы, размера и кристалличности. К сожалению, часто отсутствует воспроизводимость результатов, полученных этим методом, из-за необходимости контроля многих параметров в процессе. Более того, полученные МНЧ диспергируются только в неполярных растворителях (например, в гексане) и не смешиваются с водой (в отличие от полученных соосаждением), что может быть серьезным ограничением для биомедицины [35].

Все перечисленные методы имеют определенные недостатки: требуют больших энергозатрат на нагревание и создание инертной атмосферы,

использования органических растворителей и, как правило, дополнительной модификации и функционализации перед применением для анализа реальных объектов окружающей среды и продуктов питания. Данные процессы увеличивают материальные расходы на получение наночастиц и их воздействие на окружающую среду.

Проведено сравнение основных преимуществ и недостатков рассмотренных выше химических методов получения наночастиц магнетита (табл.1.1). Таким образом, с учетом вышеизложенного, а также стоимости и сложности реализации процесса наиболее целесообразно для наших целей применять метод химического соосаждения.

Таблица 1.1 Химические методы синтеза магнитных наночастиц; их преимущества и недостатки.

<i>Метод получения</i>	<i>Морфология МНЧ</i>	<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
Химическое соосаждение	Сферы	Простой и эффективный	Не высокая чистота
Термическое разложение	-	Размер и форма МНЧ легко контролируются	Трудоемкий, высокие температуры
Гидротермальный	Удлиненные, компактные неправильные сферы и др. многочисленные формы	Размер и форма МНЧ легко контролируются, Однородность	Высокое давление и температура реакции
Микроэмульсия	-	Однородные свойства	ПАВ трудно удалить, не большой выход
Золь-гель метод	Неправильные сферы Пористые и непористые	Контроль размера и внутренней структуры	Высокая проницаемость Небольшая агрегация
Сонохимическое	Бипирамиды, сферы, усеченные стержни	Узкое распределение частиц	Механизм до сих пор не совсем не понятен
Электрохимические	-	Легко контролировать размер	Воспроизводимость

1.3.2 Модификация магнитных наночастиц неорганическими молекулами и поверхностно-активными веществами

В практическом применении МНЧ магнетита существуют три ограничения. Во-первых, они могут быть полностью растворены в достаточно кислом растворе ($\text{pH} \leq 1$), поэтому нижняя граница pH их применения $\text{pH} 2.5$; во-вторых, на их поверхности в результате сорбции, например, ионов буферного раствора могут присутствовать несколько разных функциональных групп, которые могут конкурировать с модификатором и аналитом; в-третьих, МНЧ магнетита из-за их малого размера и высокой поверхностной энергии сильно агрегируют в растворе. Поэтому для уменьшения агрегации, улучшения устойчивости коллоидного раствора, их сорбционных свойств и селективности связывания аналита МНЧ обычно стабилизируют и направленно модифицируют [60].

Для предотвращения агломерации наноразмерных частиц оксидов железа используют на их поверхность наносят неорганические покрытия. В последние годы значительное внимание привлекают магнитные наноматериалы, модифицированные углеродом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ [61] (такие как активированный уголь [62, 63], углеродными нанотрубками (УНТ) [64], графеном [62, 65], оксидом кремния [66, 67], оксидами других металлов [68], гранитом [69], двойной углеродной оболочкой [70]), квантовыми точками [71], а также металлоорганическими каркасами (МОК) [72-74].

Неорганическое покрытие МНЧ, как правило, является первичным. Несмотря на улучшение сорбционных свойств Fe_3O_4 , у них нет большого числа функциональных групп, способных легко связывать органические аналиты (например, азокрасители). Возникает необходимость их дальнейшей модификации органическими или полимерными молекулами. Появление дополнительной стадии процесса приводит к усложнению синтеза МНЧ Fe_3O_4 . Таким образом, является перспективной модификация МНЧ Fe_3O_4 непосредственно органическими молекулами или биополимерами, имеющими разветвленную структуру и большое число реакционных центров.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают хорошей диспергируемостью, биосовместимостью и низкой стоимостью. В качестве органических низкомолекулярных модифицирующих материалов используют ПАВ. Они позволяют дополнительно контролировать размер и форму наночастиц и широко используются в синтезе магнитных материалов [42, 75-77]. Распространенными ПАВ являются ионные ПАВ (додецилсульфат натрия (ДДС) [78], додецилбензолсульфонат натрия (ДДБС), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) [79, 80], другие соединения четвертичного аммония, неионные ПАВ (глицерид жирной кислоты, сорбитан жирной кислоты) и амфотерные ПАВ (лецитин, аминокислоты). Среди них много сообщений о модификации МНЧ ДДС и ЦТАБ. ДДС является анионным ПАВ, ЦТАБ – катионным ПАВ, которые могут улучшить дисперсию магнитных наночастиц в воде и легко контролировать реакцию. Достоинством использования ПАВ как модификаторов Fe_3O_4 магнетита является возможность быстрой десорбции аналитов при изменении pH среды.

1.3.3 Модификация магнитных МНЧ органическими молекулами (полимерными полиэлектролитами)

Покрытие МНЧ биополимерами, например полисахаридами, обеспечивает высокую биodeградируемость, биосовместимость, предсказуемую фармакодинамику комплекса наноматериал-биополимер и фармакокинетику. Адсорбция полимеров на поверхности МНЧ осуществляется за счет электростатического и гидрофобного взаимодействий. Наиболее распространенными органическими покрытиями НЧМ являются: декстран, ПЭГ, крахмал, поливинилэтанол, гепарин, высшие карбоновые кислоты. Поверхность модифицированных МНЧ имеет специфические активные функциональные группы, которые могут улучшить способность избирательного распознавания целевых соединений.

Органические полимерные макромолекулы обладают большим электростатическим отталкиванием и эффектами стерических помех, которые

могут эффективно противодействовать силе Ван-дер-Ваальса и взаимодействию МНЧ друг с другом. К ним относят природные полимеры, такие как хитозан (ХТЗ) [81], декстран и крахмал, а также полиэтиленимин (ПЭИ) [82, 83] и другие синтетические полимеры, например полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС) [84] и полиметилметакрилат (ПМАК). Эти полимеры имеют большое количество гидрофильных групп на поверхности, которые позволяют сшивать МНЧ в сетку. Растворимость в воде и биосовместимость наночастиц улучшаются, и эффект лучше, чем у небольших органических молекул. Благодаря высокой адсорбционной способности полимеры считаются хорошим выбором для функционализации поверхности МНЧ. Примерами являются полиакриловая кислота (ПАК) [85-88] и ПЭГ [89]. Функционализированные ими МНЧ были заявлены в качестве потенциальных наноадсорбентов для сорбции красителей в окрашенных сточных водах.

ПАК – синтетический биологически инертный, нетоксичный полимер, получаемый реакцией радикальной полимеризации акриловой кислоты в водном растворе или органическом растворителе. ПАК является слабым полиэлектролитом ($pK_a=4.75$ и возрастает линейно с увеличением степени нейтрализации, в точке полунейтрализации $pK_a=6.8$) и характеризуется хорошей стойкостью к высокощелочным средам. В щелочной среде $COOH$ -группа ПАК может быть полностью диссоциирована, поэтому электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженным биосорбентом усиливается, что способствует удалению катионных красителей. Следовательно, электростатическое взаимодействие должно быть основным эффектом между магнитным адсорбентом и красителем.

В работе [90] сообщается об упрощенном способе синтеза МНЧ, связанных с полиакриловой кислотой ($Fe_3O_4@PAK$). Показано, что модифицированная ПАК поверхность МНЧ не вызвала никаких изменений в магнитных свойствах частиц. Такие наночастицы $Fe_3O_4@PAK$ использовались авторами для адсорбции родамина 6Ж (Р6Ж) из модельного раствора при $30^\circ C$ и 20 мин при pH 10. В 10 мл раствора красителя Р6Ж, имеющего различные

начальные концентрации (от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при смешивании с 5 мг наночастиц были обнаружены различные значения адсорбционной ёмкости (от 6.5 мг/г до 50.2 мг/г).

В отличие от других полисахаридов имеющих на рынке, таких как, целлюлоза, пектин, гепарин, альгиновая кислота, каррагинан, декстран, агар-агар обладающих нейтральной или кислой природой, ХТЗ является высокоосновным биополимером, благодаря наличию большого числа аминогрупп в своей структуре. ХТЗ считается экологически чистой макромолекулой и обладает такими свойствами как гидрофильность, биосовместимость, способность к биологическому разложению, нетоксичность, а также проявляет высокую механическую прочность и адгезию, кроме того он способен действовать как хелатирующий агент, образующий интерполиэлектродитные комплексы (ИПЭК) или полиэлектродитные комплексы (ПЭК), соответственно [91, 92] и т.д.. В твердом состоянии хитозан - аморфно-кристаллический полимер, который существует в нескольких полиморфных модификациях [93]. ХТЗ относительно недорогой и широко известный адсорбент, может быть использован для удаления преимущественно анионных красителей [94] благодаря наличию амино- и гидроксильных групп, которые могут служить активными координационными и реакционными центрами на поверхности сорбента. Аминогруппы ХТЗ могут быть катионизированы (протонированы), после чего они адсорбируют анионные красители за счет электростатического притяжения в кислой среде. Однако ХТЗ очень чувствителен к рН, он нерастворим в воде при нейтральных рН, растворим в разбавленных кислых растворах ниже рН 5.5 ± 0.5 , а в щелочных средах выпадает в осадок. Он образует водорастворимые соли в разбавленных растворах неорганических и органических кислот, таких как уксусная кислоты; глутаминовая; хлороводородная; молочная и др. [95]. И это приводит к подавлению специфического связывания на активных центрах ($-\text{NH}_2 - \text{OH}$) и, следовательно, снижению адсорбционной способности сорбента. Анализ литературы показал, что для синтеза МНЧ, модифицированных хитозаном

(Fe_3O_4 -ХТЗ), применялось несколько основных методов, таких как соосаждение [96], восстановление-осаждение [97] и дисперсия в полимерной матрице [98]. Однако эти методы обычно требуют длительного времени реакции, и Fe_3O_4 плохо диспергируется в полимерной матрице [99]. Однако, авторы в работе [100], используя ультразвук (УЗ), который хорошо диспергирует МНЧ магнетита в матрице ХТЗ со средним размером частиц около 10–24 нм, сократили время синтеза до двух минут.

В своем исследовании [101] авторы изучили адсорбцию трех красителей бриллиантового синего (БС), желтого солнечного заката (ЖСЗ) и тартразина (ТАР) на МНЧ, модифицированных ХТЗ, из водного раствора. Для понимания адсорбции красителя при различных температурах в диапазоне 298–328 К и pH 3 была применена многослойная статистическая физическая модель. Результаты моделирования показали, что адсорбция протекала при горизонтальном расположении молекул красителей БС, ЖСЗ и ТАР на поверхности хитозана. Адсорбционная способность красителя колебалась от 406 до 814 мг/г для БС – от 924 до 1433 мг/г для ЖСЗ и от 611 до 1065 мг/г для ТАР, соответственно. Таким образом, адсорбционная способность сорбента по отношению к красителям располагалась в следующем ряду (Q_0 (ЖСЗ-ХТЗ) > Q_0 (ТАР-ХТЗ) > Q_0 (БС-ХТЗ)) [101].

Для улучшения характеристик ХТЗ в качестве модификатора МНЧ могут быть использованы сшивающие реагенты, такие как глиоксаль, формальдегид, эпихлоргидрин [102], глутаровый альдегид (ГА) [103], триполифосфат [104], диглицидиловый эфир этиленгликона, изоцианаты и др. Сшивающие агенты не только стабилизируют ХТЗ в растворах кислот, так что он становится нерастворимым, но и улучшают его механические свойства [105–109]. Гидрофильные магнитные композиты ХТЗ-сшитый полиакриламид $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m-ХТЗ-с-ПАА})$ приготовили двухстадийным методом [106]. По сравнению с магнитным $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХТЗ}$ наносорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m-ХТЗ-с-ПАА})$ адаптировался к более широкому диапазону pH (2–10) и устойчив к присутствию неорганических солей. Авторы доказали, что $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m-ХТЗ-с-ПАА})$ обладал

высокой адсорбционной способностью (359 мг/г) для красителя ЖСЗ при 298 К, намного выше, чем у магнитного $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХТЗ}$. Кроме того, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{m-ХТЗ-с-ПАА})$ быстро и эффективно отделили от обработанного раствора в течение 15с с помощью внешнего магнита и показали возможность регенерировать раствором NaOH .

Авторы [107] синтезировали адсорбент $\text{ХТЗ-ГА/MgO/Fe}_3\text{O}_4$ для удаления реактивного синего 19 (РС-19). Максимальная адсорбционная емкость $\text{ХТЗ-ГА/MgO/Fe}_3\text{O}_4$ по отношению к РС-19 составила 193.2 мг/г при 45°C. Композит $\text{ХТЗ-ГА/Fe}_3\text{O}_4$ на магнитной основе Шиффа ($\text{ХТЗ-ГА/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$) разработали в работе [109], путем включения в его структуру наночастиц ZnO для приготовления эффективного адсорбента для удаления красителя ремазола бриллиантового синего R (РБС-R). Исследователи достигли максимальной адсорбционной емкости РБС-R нанокompозитом ($\text{ХТЗ-ГА/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ содержащего 25% ZnO ($\text{ХТЗ-ГА/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ -25)) на уровне 176.6 мг/г при 60°C. Механизм адсорбции РБС-R на $\text{ХТЗ-ГА/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ -25 объяснили множественными взаимодействиями, включая электростатическое притяжение, водородные связи, Н-связи и π - π -взаимодействия [109]. Видно, что q_{max} увеличивается в рассмотренных выше статьях в ряду наносорбентов с привитым хитозаном $\Gamma@Fe_3O_4@ХТЗ < \text{ХТЗ-СА/Fe}_3\text{O}_4 < \text{ХТЗ-ГА/ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ -25 < $\text{ХТЗ-ГА/MgO/Fe}_3\text{O}_4$. Можно предположить, что это обусловлено химической структурой сорбируемого красителя, т.к. поверхность всех нанокompозитов модифицирована ХТЗ.

В работе [108] удалось получить ароматический альдегид (салицилальдегид, СА) на биополимерной матрице магнитного ХТЗ ($\text{ХТЗ/Fe}_3\text{O}_4$) с получением восстанавливаемого перспективного адсорбента для удаления кислотного красного 88 (КК-88) из водных сред. Максимальная адсорбционная емкость гидротермально привитого адсорбента $\text{ХТЗ-СА/Fe}_3\text{O}_4$ к КК-88 составила 137.3 мг/г при фиксированной дозировке адсорбента (0.09 г) и pH (4.16). Различные межмолекулярные взаимодействия, такие как

электростатические, π - π -стакинг, π - π -взаимодействия и Н-связь, способствуют адсорбции КК-88 ХТЗ-СА/ Fe_3O_4 .

Авторы [110] использовали для удаления конго красного (КК) из воды с использованием нанокompозита, содержащего графен, $\Gamma@ \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$, который синтезировали методом соосаждения. Наибольшее удаление КК в концентрации 100 мг/л с эффективностью удаления более 93% авторы зарегистрировали при 60°C. Исследование показало, что все сорбционные процессы лучше описываются уравнением псевдо-второго порядка ($R^2 = 0.999$) и уравнением модели Ленгмюра ($R^2 = 0.9909$ с $q_{\max} = 63.69$ мг/г при 288 К). Природа процесса спонтанная, эндотермическая и характеризуется повышенной хаотичностью. Исследования десорбции показали, что $\Gamma@ \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$ эффективно удалил 86% КК; в тех же условиях степень удаления составила 76.8% и 47.6% после трех и пяти циклов адсорбции, соответственно. Мезопористые гибриды графена@ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$ получили одноэтапным поверхностным сольвотермическим методом авторы в работе [111]. Авторы исследовали адсорбционные свойства композита в отношении метиленового синего (МС), где учитывалось влияние дозы адсорбента, pH, времени контакта, концентрации красителя и возможности вторичной переработки. Степень извлечения может достигать 98% в течение 5 минут, при pH 9 и начальной концентрации красителя 25 мг/л.

Авторы [112] модифицировали МНЧ послойно ($\text{ХТЗ}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГО}$) для удаления МС. Максимальная сорбционная емкость ($q_{\max}$) составила по отношению к МС 30.10 мг/г, а константа Ленгмюра (K_L) 2.182 л/мг ($R^2 = 0.9959$). Авторы оценили, что избыточный размер МНЧ непокрытого Fe_3O_4 и $\text{ХТЗ}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГО}$ в 22 и 35 нм, соответственно, и установили, что они стабильно закреплялись на поверхности листов ГО/ХТЗ. Эффективность удаления в первый раз составила 99.9% и снизилась до 80.6% в шестой раз [112]. Сорбция МНЧ являлась результатом взаимодействия между графеном и молекулами красителя (π - π -взаимодействия между ароматическими частями красителя и делокализованная π -электронная система графена).

Другим катионными полиэлектролитом, используемым для модификации МНЧ и дальнейшего извлечения анионных азокрасителей из водных растворов, является ПЭИ. Он выступает в качестве водорастворимого полимера катионного характера с высокой плотностью первичных, вторичных и третичных функциональных групп аминов в цепочке полимера, которые обуславливают положительный заряд в широком диапазоне pH среды и сильное электростатическое взаимодействие. В статье авторов [113] магнитный адсорбент получен методом химического соосаждения, где в качестве осаждающего агента использовали водный раствор аммиака (25%). Объем и диаметр пор и размер нанокомпозита ПЭИ@МНЧ составили $127.93 \text{ м}^2/\text{г}$, $0.39 \text{ см}^3/\text{г}$ и 15.09 нм , соответственно. Намагниченность насыщения сорбента ПЭИ@МНЧ была равна 27.3 э.м.е./г . Максимальная адсорбционная способность ПЭИ@МНЧ для ализаринового красного С (АК-С) составила 196.08 мг/г . Механизм адсорбции обусловлен влиянием pH на эффективность адсорбции АК-С ПЭИ@МНЧ (pH в диапазоне 4.0–9.0 при 25°C). Количество адсорбированного АК-С оставалось постоянным в кислом растворе, но медленно уменьшалось в щелочных средах. Изoeлектрическая точка (pH_{PZC}) ПЭИ@МНЧ составила 6.91. Оптимальные условия извлечения АК-С составили $\text{pH} \leq 6.0$; 25°C ; 40 мин.

В исследовании [114] методом простой физической пропитки синтезировали новый магнитный композит ПЭИ- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, который использовался в качестве адсорбента для удаления анионного красителя КК из воды. Сорбированный КК на ПЭИ- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ десорбировали раствором NaOH, причем лучший десорбционный эффект имел 0.05 М NaOH . Результаты исследования механизма адсорбции показали, что адсорбционные характеристики ПЭИ- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ объясняются благоприятным электростатическим взаимодействием, водородными связями и π - π -взаимодействиями между адсорбентом и КК.

В другой работе [115] новые магнитные адсорбенты $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{катехол/ПЭИ}$ были изготовлены простой сополимеризацией катехина и разветвленного

полиэтиленимина (ПЭИ) на наночастицах Fe_3O_4 в щелочной среде. Исследовали адсорбцию трех различных видов анионных красителей: МС, оранжевого G (О-G) и амаранта из водных растворов с использованием Fe_3O_4 @катехина/ПЭИ. Максимальные адсорбционные емкости по метиловому синему, оранжевому G и амаранту составили 344.8; 192.3 и 146.2 мг/г, соответственно.

Гибридные магнитные наноадсорбенты полиэтиленимин/ Fe_3O_4 (ПЭИ- Fe_3O_4) были получены реакцией ковалентной сшивки с использованием глутарового альдегида [116]. Результаты показали, что адсорбция МО ПЭИ- Fe_3O_4 чувствительна к pH, а максимальная адсорбционная емкость достигается при pH 3. Адсорбционное равновесие может быть достигнуто в течение 20 минут, а модель кинетики псевдо-второго порядка хорошо описывает процесс адсорбции; изотермы адсорбции хорошо соответствовали модели Ленгмюра, а q_{max} МО составляло 242.4 мг/г. Эксперимент по регенерации показали, что адсорбент может сохранять свою первоначальную адсорбционную способность даже после 15 циклов адсорбции/десорбции, демонстрируя превосходную механическую и химическую стабильность.

Учитывая вышеизложенное, ЦТАБ, ХТЗ и ПЭИ показали себя как перспективные материалы для использования в качестве модификатора МНЧ. Покрытые полимерами МНЧ сохраняют сильные суперпарамагнитные свойства. При нанесении ЦТАБ, ХТЗ и ПЭИ на поверхность МНЧ магнетита магнитные свойства последних незначительно ослабевают, но сохраняются на достаточном уровне для обеспечения магнитной сепарации при помощи внешнего магнитного поля. Суспензия немодифицированных МНЧ в воде нестабильна и полностью агрегирует и осаждается в короткие сроки после завершения перемешивания смеси, покрытие полимерами МНЧ стабилизирует суспензию на более продолжительный период времени.

1.4 Определение синтетических красителей в объектах с применением МФТЭ

Широкое применение синтетических пищевых азокрасителей с наличием ароматических колец в своей структурной формуле, появившихся в последнее время благодаря достижениям химии, связано с их высокой устойчивостью к изменениям pH среды и действию кислот, стабильностью к нагреванию и свету, большой окрашивающей способностью, легкостью дозирования, устойчивостью окраски при хранении продукта. Важной характеристикой этих красителей является наличие функциональной группы, такой как $-N=N-$, которая объединяет два симметричных или асимметричных аналогичных или неазаарильных, или алкильных радикала [117, 118] и содержит гетероциклические кольца, которые дают интенсивный и яркий оттенок [119]. В большинстве случаев они дешевле натуральных, трудно биodeградируемы и создают угрозы для здоровья [120, 121]. От 60 до 70% азокрасителей являются канцерогенными, токсичными и устойчивыми к биологическому разложению из-за их химической структуры [117, 122]. Около 65% используются в качестве пищевых добавок, в таких продуктах, как безалкогольные напитки, варенье, конфеты, соленья и т. д. [123], [124]. Наиболее часто используемые пищевые азокрасители: тартразин (E102, ДСН: 7.5 мг/кг), желтый закат (E110, ДСН: 4мг/кг), кармуазин (азорубин) (E122, ДСН: 4мг/кг), Понсо 4R (E124, ДСН: 0.7мг/кг), Очаровательный красный АС (E129, ДСН: 7 мг/кг) [125, 126]. Прием искусственных красителей ниже допустимой суточной нормы (ДСН) может быть безопасным. Однако более высокие дозы могут нанести вред здоровью, особенно у детей [127, 128]. Ароматические кольца могут быть карбоциклическими (бензол, нафталин) или гетероциклическими [129]. Азокрасители также можно разделить на категории по количеству азосвязей в молекуле красителя: моноазо, дисазо, трисазо, полиазо или азоазо [130, 131]. Азогруппа хромофора и связанные ауксохромные группы (*например*, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3$, $-OH$) придают азокрасителям особый цвет [132]. Другая классификация может быть сделана по гидрофобности: гидрофобные

азокрасители (которые могут восстанавливаться внутриклеточно) и гидрофильные азокрасители (которые могут восстанавливаться внеклеточно).

Красители являются в большей или меньшей степени токсичными и канцерогенными, так как коммерческие красители имеют чистоту 70-85% [133]. Анализ литературы показал, что среди всех пищевых азокрасителей E102 вызывает наиболее серьезные аллергические реакции и сообщалось, что препараты E102 могут содержать остатки канцерогенных ароматических аминов [134, 135].

Разработка способов идентификации и определения синтетических красителей в продуктах питания остается одной из актуальных тем, для решения которой, как правило, используют методы спектрофотометрии [136, 137], ТСХ, ВЭЖХ [4, 138], проточно-инжекционного анализа [139]. Среди методов извлечения и концентрирования адсорбционный метод считается одним из наиболее привлекательных из - за своей простоты, высокой эффективности, низкой стоимости, простоты эксплуатации и низких энергетических потребностей.

Максимально разрешенная дозировка пищевых синтетических азокрасителей суммарно в смесях или в индивидуальном виде составляет 500г/т, рекомендуемая дозировка готового пищевого продукта 10-50г/т в зависимости от вида окрашенной продукции и красителя. Допустимое суточное потребление пищевого синтетического азокрасителя на территории РФ составляет 7мг на килограмм веса тела в день. Несмотря на незначительное содержание красителей в пищевых продуктах каждый человек съедает их в среднем более 5 кг в течение года. Многие из них аккумулируются в организме и по достижении определенной концентрации инициируют цепь нежелательных и опасных процессов на клеточном уровне.

Эффективность адсорбента зависит от начальной концентрация красителя. Чем больше концентрация красителя в растворе, тем лучше его извлечение. При извлечении красителей количество адсорбента также играет значительную роль и повышает потенциал адсорбции.

В таблице 1 (Приложение) приведен перечень адсорбентов на основе модифицированных наночастиц магнетита, которые используют для извлечения красителей. В основном приведены следующие параметры, определяющие эффективность сорбции и концентрирования:

- pH среды,
- начальная концентрация красителя,
- масса сорбента,
- время перемешивания,
- температура.

Эти 6 параметров являются основными условиями экспериментальных исследований, обычно проводимых для получения оптимальных условий, контролирующих процесс адсорбции. Далее будет проведен анализ наиболее интересных работ, представленных в таблице, который позволил нам определить круг модификаторов, перечень пищевых и иных азокрасителей, выбор оптимальных условий модификации, сорбции и десорбции красителей.

Видно, что для каждого представителя азокрасителей предложено большое число МНЧ с самыми разными модификаторами, которые трудно сравнивать между собой. Основным методом получения является соосаждение из растворов солей железа, который является наиболее простым и доступным для любой лаборатории, позволяющим осуществлять воспроизводимый синтез МНЧ нужного размера. Видно, что способы десорбции красителей разные и число циклов регенерации тоже разное. Провести анализ факторов, влияющих на сорбцию и концентрирование и выявить какие-либо закономерности сорбции из таблицы сложно. Это и определило постановку цели нашей работы.

Рассмотрим более детально работы, посвященные кругу азокрасителей, исследуемых в экспериментальной части работы. В работе авторов [140] адсорбция тартразина (E102) лучше всего описана псевдо-моделью второго порядка, т.е. стадия ограничения скорости обусловлена химической адсорбцией (хемосорбцией). В соответствии с моделью Ленгмюра может быть адсорбировано до 294.1 мг/г E102. Оптимальными условиями для адсорбции

тартразина были pH 2.5, скорость перемешивания 400 об/мин. и время контакта 80 мин. Авторы также исследовали десорбцию при различных концентрациях ЭДТА, H_2SO_4 и NaOH и обнаружили, что регенерация сорбента идет плохо.

В работе [141] оценивали адсорбционную способность E102 и E110 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПДА}@\text{ПАНИ}$. В оптимальных условиях (табл.1, Приложения) предел обнаружения (ПО) составил 0.2 и 0.5 нг/мл для E110 и E102, соответственно. Оценена сорбционная емкость и возможность повторного использования наночастиц ядро-оболочка на основе анализа различных элюентов, таких как CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , HNO_3 , HCl , NaOH и NH_3 . Установлено, что наилучшее элюирование 97%, возможно при использовании 1 мл водного раствора аммиака и сорбент может быть использован не менее семи раз (извлечение ~ 98%).

Авторы в исследовании [142] частицами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNPs-AC}$ с размером 50 нм, извлекли 96.63% азокрасителя E110 за 360 сек. при 25°С и массе адсорбента 0.04 г при pH 4. Кинетическое исследование установило сочетание диффузии псевдо-второго порядка и внутричастичной диффузии. Полученная максимальная сорбционная емкость соответствуют модели Ленгмюра ($q_{\text{max}}=76.37$ мг/г, $R^2=0.996$).

Высокую адсорбционную способность азокрасителя E110 показали авторы [143]. Они использовали сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ХТЗ/ПАТМА}$ размером ~90 нм, путем нанесения хитозана, модифицированного поли(акрилоилоксиэтилтриметиламмоний хлоридом), на поверхность наночастиц Fe_3O_4 . Максимальная сорбционная емкость E110 составила 769.23 мг/г, что значительно (на порядок) выше, чем у предыдущих исследователей. В то время как частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTES}$ с размером 12 нм позволили извлекать 98% азокрасителя E110 в условиях pH 3.1; $m_{\text{сорб}}$ 10 мг; $C_{\text{крас}}$ 7.5 мг/л; 17 мин. при комнатной температуре [144]. Максимальная сорбционная емкость составила 91.74 мг/г.

Синтезированный нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Kit-6/NH}_2$ использовали авторы в работе [145] в качестве адсорбента для удаления из водных смесей

четырёх смешанных красителей: Желтого «солнечного заката», Родамина Б, Понсо 4R и Бриллиантового синего. Площадь поверхности адсорбента по методу БЭТ составила 241.68 м²/г, средний диаметр пор - 9.25 нм, что свидетельствует о мезопористом композите. В оптимальных условиях удалено из раствора более 92% красителей. Кинетика сорбции соответствовала модели псевдо-второго порядка ($R^2 = 0.999$), что предполагает в качестве лимитирующего процесса сорбции химическую реакцию обмена.

В работах [112, 146-155] изучена сорбция КК от температуры, времени перемешивания, начальной концентрации красителя и массы сорбента. Для повышения реакционной способности поверхности и адсорбционной способности МНЧ авторы [146] предложили модифицировать МНЧ биосовместимым проводящим полимером- полианилином (ПАНИ). Максимальная степень извлечения КК составила 89.62% в течение 90 минут при массе сорбента 0.1г с начальной концентрацией красителя 20 ppm.

Авторы [155] методом соосаждения синтезировали Fe₃O₄/СПС, имеющие кристаллическую структуру в виде сфер размером ~ 5 нм,. В то время как гидродинамический размер нанокompозита составил 98 нм. Наночастицы магнетита, покрытые сульфированным полистиролом, показали высокую степень извлечения ~90% к красителю КК при pH 7.0 в течение 60 мин. с $q_{\max}$ 75.2 мг/г молекул азокрасителя.

Анализ табл. 1 (Приложение) [63, 146, 151-157] показал, наибольшая максимальная сорбционная емкость азокрасителя КК наблюдается на МНЧ Fe₃O₄/PS-SD ($q_{\max}$ 1425.77 мг/г), [158] при pH6 в течение 180 мин. при $m_{\text{сорб}}$ 10 мг и $C_{\text{крас.}}$ 100 мг/л.

Анализ данных представленных в табл. 1 (Приложение) по сорбции Метилового оранжевого (МО) [63, 159-161] показал, что в качестве модификатора для извлечения азокрасителя на магнитных сорбентах могут служить как органические, так и неорганические вещества. Для извлечения МО авторы [162] использовали гранулы, полученные путем капсулирования наночастиц магнетита в хитозан, сшитый эпихлоргидрином. Максимальная

сорбция азокрасителя МО наблюдалось в диапазоне pH 3–5. Сорбционная емкость достигала 2.38 ммоль/г (т.е. 779 мг/г). Авторы показали, что кинетика адсорбции МО на гранулах соответствовала кинетической модели псевдо-второго порядка. При концентрации 0.305 ммоль/л для достижения 90% адсорбции азокрасителя требовалось всего 19 минут, а за 2 минуты адсорбировалось 50% МО. Авторы регенерировали гранулы в течение 5 ч в 20 мл 1 М NaOH.

Новый сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAC-HNO}_3$ для извлечения азокрасителя МО предложили авторы [159], модификацию которого проводили пропиткой углеродного покрытия с использованием 20%-ного раствора HNO_3 с последующим прокаливанием. Регенерацию МНЧ авторы проводили в 200 мл водного раствора H_2O_2 ($8.3 \cdot 10^{-2}$ М) при pH 3, в течение 8ч в цилиндрическом сосуде из пирекса (5 циклов). Максимальная сорбционная емкость азокрасителя МО на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAC-HNO}_3$ составила 303.03 мг/г в оптимальных.

В исследовании авторов [163], [156], [164, 165] поверхность МНЧ модифицировали органическими модификаторами с азотсодержащими функциональными группами, как например, такими как ПАНИ (МУНТ/ Fe_3O_4 /ПАНИ) [156], хитозан в $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT3}$ (Freire, et al. 2020a) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT3}$ /гейландит с использованием ТФП в качестве сшивающего агента [165], которые способствовали образованию многих эффективных центров адсорбции, увеличивая сорбционную способность по отношению к МО.

Таким образом, в последние годы были разработаны различные методы извлечения молекул азокрасителей из водных растворов. Среди них метод адсорбции считается наиболее эффективным и простым методом. Анализ литературных данных показал, что извлечение азокрасителей методом адсорбции с применением МНЧ магнетита эффективно, однако эффективность адсорбции может быть дополнительно улучшена функционализацией поверхности этих МНЧ различными неорганическими, органическими или полимерными соединениями, которые ограничивают агрегацию, увеличивают их дисперсность и площадь поверхности наночастиц.

Наиболее широко используемыми пищевыми азокрасителями являются E129, E102, E110, методы их концентрирования и определения обсуждаются в обзоре [166] и оригинальных работах (см. табл. 1, приложение) например сорбция и концентрирование E129 описано в [83, 167-173]. В то же время в литературе не описано применение МНЧ для извлечения E151. Имеется однозначное мнение, что МНЧ необходимо покрывать неорганическими, органическими или полимерными материалами, выполняющими функции защиты поверхности и селективной функционализации [174, 175]. В частности для сорбции E129 МНЧ покрывали тетраэтилортосиликатом и 3-аминопропилтриэтоксисиланом и дополнительно модифицировали композит графеном [171]. Такая трехэтапная модификация позволила извлекать E129 (хотя и со скромным коэффициентом обогащения 200) и количественно определить его в напитках, конфетах и желе с помощью ВЭЖХ. Приготовление столь сложного сорбента занимает 36 часов. В работе [167] использовали сложный нанокompозит, в котором поверхностный слой $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuS}@\text{Ni}_2\text{P}$ модифицирован углеродными нанотрубками, его применили для анализа фруктового сока методом ВЭЖХ. Очевидными недостатками этого подхода являются необходимость использования ультразвуковой экстракции и время синтеза сорбента более 30 часов. В другой работе [168] МНЧ, покрытые кремнеземом и затем модифицированные ионной жидкостью поли(1-винил-3-бутилимидазолий бромид), были использованы для флуориметрического определения E129 в конфетах и напитках с пределом обнаружения (LOD) 2 мкг/л. Как и в описанных выше работах, синтез сорбента протекает в несколько стадий и занимает длительное время (более 50 ч). Для модификации наномagnetита, предварительно покрытого кремнеземом, была предложена другая ионная жидкость на основе холина и пролина [169]. Предел обнаружения E129 методом ВЭЖХ составил 9 мкг/л. Для сорбции E129 МНЧ синтезировали сольвотермическим методом и покрывали двумя слоями кремнезема, причем внешний пористый слой затем модифицировали аминогруппами [173]. Синтез также требует много времени (около 40 ч), а

полученный магнитный материал имеет низкую сорбционную ёмкость (29.6 мг/г E129). Концентрирование и определение E129 в напитках, фруктовых соках и питьевой воде проводили авторы [176] с использованием Mn- и Cu-@ZnS-AC в качестве нового сорбента для твердофазного анализа с помощью УЗ -микроэкстракция (UA-DSPME) в сочетании с методом UV-Vis - спектрофотометрии. В оптимальных условиях достигнуты LOD и LOQ 6.08 и 20.26 нг/мл, соответственно. Степени извлечения составили 93.41 и 102.17% с RSD < 3.5%. Максимальная емкость сорбента составила 50.0 мг/г по изотерме Ленгмюра.

Коэффициенты обогащения в исследовании [138] для четырех красителей выше 176 на высокоэффективных адсорбентах МНЧ Fe_3O_4 , покрытых полидофамином ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$). Пределы обнаружения для общепринятого метода d-SPE-HPLC составили 0.20–0.25 мкг/л, что было ниже, чем у большинства хроматографических методов, ранее описанных для определения синтетических красителей. Достигнуты широкие диапазоны линейности (1–500 мкг/л для Амаранта и Понсо 4R и 0.80–500 мкг/л для Желтого солнечного заката и Очаровательного красного) с хорошей корреляцией ($R \geq 0.9995$).

В работе [177] авторы предложили для предварительного концентрирования и определения методом UV-Vis - спектрофотометрии азокрасителя тартразина в различных пробах воды использовать новый абсорбент на основе целлюлозных наногубок, модифицированных хлоридом метилтриоктиламмония (аликват 336). Максимальная адсорбционная емкость тартразина при 24 ч с массой сорбента 0.005г составила 180 мг/г, что на порядок выше, чем в работах, описанных ранее. Сам процесс адсорбции соответствовал модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). В оптимизированных условиях калибровочная кривая была линейной в диапазоне 2–300 нг/мл, а LOD составлял 0.15 нг/мл. Относительное стандартное отклонение (RSD) для 20 и 100 нг/мл тартразина составило 3.1% и 1.5%, соответственно.

Аналогичные недостатки — многостадийность и трудоемкость процедур получения, недостаточная сорбционная способность или неполное извлечение

красителей, использование дорогих или труднодоступных модификаторов, пониженная намагниченность исходного магнетита — характерны и для других описанных в литературе МНЧ для извлечения азокрасителей [83, 170, 172].

* * *

Анализ литературных данных в области синтеза и применения в химическом анализе магнитных сорбционных материалов, число которых увеличивается с каждым годом, указывает на то, что поиск новых магнитных сорбентов продолжается. Существует большой интерес к использованию метода магнитной твердофазной экстракции в анализе для целей концентрирования и разделения аналитов. В последние годы описаны много методов получения магнитных сорбентов. Однако большинство из них трудоемки и требуют проведения большого числа операций и временных затрат от нескольких часов до нескольких суток. Метод соосаждения является самым распространенным и простой способ получения магнитных наночастиц. Поиск новых подходов к получению модифицированных магнитных наночастиц магнетита и систематическое исследование их сорбционных свойств, представляется весьма важной и актуальной задачей.

Цель настоящей работы состояла в поиске простого и дешевого модификатора наномagnetита, который позволил бы быстро и желательно в одну стадию получить сорбент для эффективной магнитной ТФЭ азокрасителей. Поскольку выбранные синтетические азокрасители содержат несколько отрицательно заряженных сульфоновых групп, в качестве модификаторов были выбраны два разных биосовместимых катионных полиэлектролита — полиэтиленимин (ПЭИ) и хитозан (ХТЗ) и ПАВ — ЦТАБ. Разветвленный ПЭИ содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы с высокой плотностью в соотношении 1:2:1, тогда как каждая единица хитозана содержит только одну первичную аминогруппу и несколько гидроксильных групп. Эти структурные особенности дают основание ожидать, что сорбционная активность соответствующих функционализированных МНЧ будет разной. Более того, из-за разных значений pK_a различных аминогрупп

ПЭИ может захватывать протоны в широком диапазоне pH, что получило название механизм «протонной губки». Функционализация поверхности с помощью ПЭИ и хитозана может также улучшить коллоидную стабильность МНЧ и предоставить им несколько центров связывания азокрасителя. Оба модификатора коммерчески доступны, дешевы и легко адсорбируются на магнетите. Поэтому считается, что покрытие частиц происходит проще и в несколько раз быстрее, чем в случае других МНЧ-модификаторов, рассмотренных выше.

Представляло интерес сравнить сорбционные свойства магнитных сорбентов модифицированных полимерами ХТЗ и ПЭИ и органическими молекулами ПАВ ЦТАБ по отношению к азокрасителям, а также оценить возможность их применения для группового концентрирования пищевых азокрасителей методом МТФЭ и их последующего спектрофотометрического определения и сравнения с методом ВЭЖХ. Результаты экспериментальных исследований должны были выявить закономерности сорбции, в частности взаимосвязи природы модификатора и природы азокрасителя, влияние pH, массы сорбента, концентрации красителей, времени сорбции. Конечная цель работы состояла в разработке простых методик определения азокрасителей в различных пищевых объектах сорбционно-спектрофотометрическим, сорбционно-хроматографическим методами, а также сорбционно-спектрофотометрическим методом с привлечение хеометрического подхода для определения азокрасителей в их смеси без разделения методом ВЭЖХ.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗА МНЧ. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ

2.1. Вспомогательное оборудование

1. Колбы мерные 2-го класса точности, номинальной вместимостью 25, 50, 100 мл ГОСТ 1770-74;
2. Стаканы стеклянные мерные 2-го класса точности, номинальной вместимостью 100, 250 мл, (ГОСТ 1770-74);
3. Пипетки автоматизированные (дозаторы) градуированные номинальной вместимостью 0.1, 1, 5, 10 мл;
4. Лента лабораторная «Parafilm M» 56;
5. Установка водоочистки серии Milli-Q system Millipore Corporation Millipore, USA;
6. Гомогенизатор ультразвуковой Bandelin SONOPULS HD 2070 ();
7. Ванна ультразвуковая 1.3л ТТЦ («Сапфир», Москва);
8. Чашки Петри, (ГОСТ 23932-90);
9. Магнит постоянный Nd–Fe–B с $(BH)_{\text{макс}} = 40 \text{ МГсЭ}$ для магнитной сепарации (20×20×30мм) (Китай);
10. Шейкер орбитальный с аналоговым управлением, ELMi S-3.02 (ЭЛМИ, Латвия);
11. Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г ВЛР–200д–М, (ГОСТ 42104-88);
12. Весы аналитические общего типа AND HR-250AZG I специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 252 г/ 0,1 мг по ГОСТ 24104-88Е (Япония);
13. Мешалка лабораторная, магнитная, MINI MR STANDARD (IKA WERKE, Германия);
14. Шкаф сушильный SNOL 58/350 (Литва);
15. Шкаф сушильный (вакуумный) Stegler VAC-52 (Китай);

16. Лабораторный вакуумный насос Stegler 2VP-2 (Китай);

16. Центрифуга Zenroe LSC-20 (Китай).

2.2. Реактивы

1. Тетрагидрат хлорида железа (II), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99.8% «Acros Organics», $M=198.81$ г/моль;
2. Гексагидрат хлорида железа (III), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99.8% «Acros Organics», $M=267.19$ г/моль;
3. Хитозан (ХТЗ) «Sigma-Aldrich» CAS: 9012-76-4 $M_w = 50\text{-}190\text{кДа}$, (75-85% деацетилованный);
4. Полиэтиленимин (ПЭИ) «Sigma-Aldrich», $M_w = 60\text{кДа}$ (разветвленный), 50%-ный весовой водный р-р, (CAS: 9002-98-6);
5. Полиакрилат натрия «Sigma-Aldrich», $M_w \sim 2100$ (CAS: 9003-04-7);
6. Цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) 98% «Sigma-Aldrich», $M=364.45$ г/моль (CAS:57-09-0);
7. Уксусная кислота (CH_3COOH), х.ч., ледяная «Экрос», (ГОСТ 61-75);
8. Гидроксид натрия (NaOH), 99.8% «НПО Экрос», (ГОСТ 4328-77);
9. Хлорид натрия (NaCl), ч.д.а. «НПО Экрос», (ГОСТ 4233-77);
10. Аммиак водный ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ч.д.а., 25 %-ный раствор (ГОСТ 3760);
11. Спирт этиловый, ректификационный ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), (ГОСТ 5962-67);
12. Ацетонитрил (CH_3CN) для ВЭЖХ 99.9% UV-IR-HPLC-gradient Grade «Acros Organics» (CAS 75-05-8);
13. Аммоний уксуснокислый ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) о.с.ч. «Реахим» (ТУ 6-09-1312-76);
14. Ацетон ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$ о.с.ч. ЗАО «ЭКОС-1» (ТУ 2633-039-444931179-00);
15. Вода дистиллированная (ГОСТ 6709);
16. Азот (ГОСТ 9293-74), для удаления из раствора кислорода;

17. Вода деионизированная, установка Milli-Q system Millipore Corporation Millipore, USA;
18. Кислота лимонная моногидрат ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) ч, (ГОСТ 3652-69);
19. Краситель пищевой Тартразин (E102, $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$) 99.1%, «Sigma-Aldrich», $M=534.37$ г/моль;
20. Краситель пищевой Желтый солнечный закат (E110, $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$), $M = 452.37$ г/моль; 85%
21. Краситель пищевой Азорубин (E122, $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$) 99.1%, «Sigma-Aldrich», $M=502.43$ г/моль; 85%
22. Краситель пищевой Понсо-4R (E124, $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$) (), $M=604.48$ г/моль; 85%
23. Краситель пищевой Аллюра красный АС (E129, $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$), «Здоровеево» водорастворимый, крас. в-во не менее 85%, $M=496.42$ г/моль;
24. Краситель пищевой Бриллиантовый черный PN (E151, $C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$), «Здоровеево» водорастворимый, крас. в-во не менее 80%, $M=867.68$ г/моль;
25. Краситель синтетический Хризоидин (ХИ) ч. «Союзреактив», $M=248.71$ г/моль, (ГОСТ (ТУ) 3262-54);
26. Краситель синтетический Метиловый оранжевый (МО, $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$) ч.д.а. «Реахим», $M=327.34$ г/моль, (ТУ) 6-09-5171-84 (ГОСТ 10816-64);
27. Краситель синтетический Метиловый красный (МК, $C_{12}H_{15}N_3O_2$) ч.д.а. «Реахим», $M=269.30$ г/моль, (ГОСТ 5853-51);
28. Краситель синтетический Диметиловый желтый (МЖ, $C_{14}H_{15}N_3$) 98% ч. «Alfa Aesar», $M=225.3$ г/моль, (ГОСТ (ТУ) 4679-51) (4679-49);
29. Краситель синтетический 4-(4-фенилазо)-N,N-дипропиланилин, (ФАДПА, $C_{20}H_{25}N_3O_4$), $M=371.44$ г/моль;
30. Краситель синтетический Тропеолин 0 (Тр-0), $M = 316.27$ г/моль, «Вектон», ч.д.а. ТУ 6-09-07-1651-87;

31. Краситель синтетический Тропеолин 000 (Тр-000), $M = 350.3$ г/моль, «Вектон», ч.д.а. ТУ 6-09-07-139-85;

Объектами исследования служили синтетические и пищевые азокрасители. Некоторые их физико-химические свойства приведены в таблице 2.1. Исходные водные и спиртовые (МК, МЖ) растворы красителей с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-4}$ М готовили растворением точных навесок, взвешенных с погрешностью $\pm 0,0001$ г в воде и этаноле ($m_{E102}=0.0053$ г; $m_{E110}=0.0045$ г; $m_{E122}=0.0050$ г; $m_{E124}=0.0060$ г; $m_{E129}=0.0050$ г; $m_{E151}=0.0087$ г; $m_{хи}=0.0025$ г; $m_{мо}=0.0033$ г; $m_{ФАДПА}=0.0037$ г; $m_{тр-0}=0.0032$ г; $m_{тр-000}=0.0035$ г в колбе объемом 100 мл и $m_{МК}=0.0027$ г; $m_{МЖ}=0.0023$ г в 200 мл, соответственно). Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием в соответствующее число раз.

Формулы полиэлектролитов и ПАВ приведены на рис. 2.1.

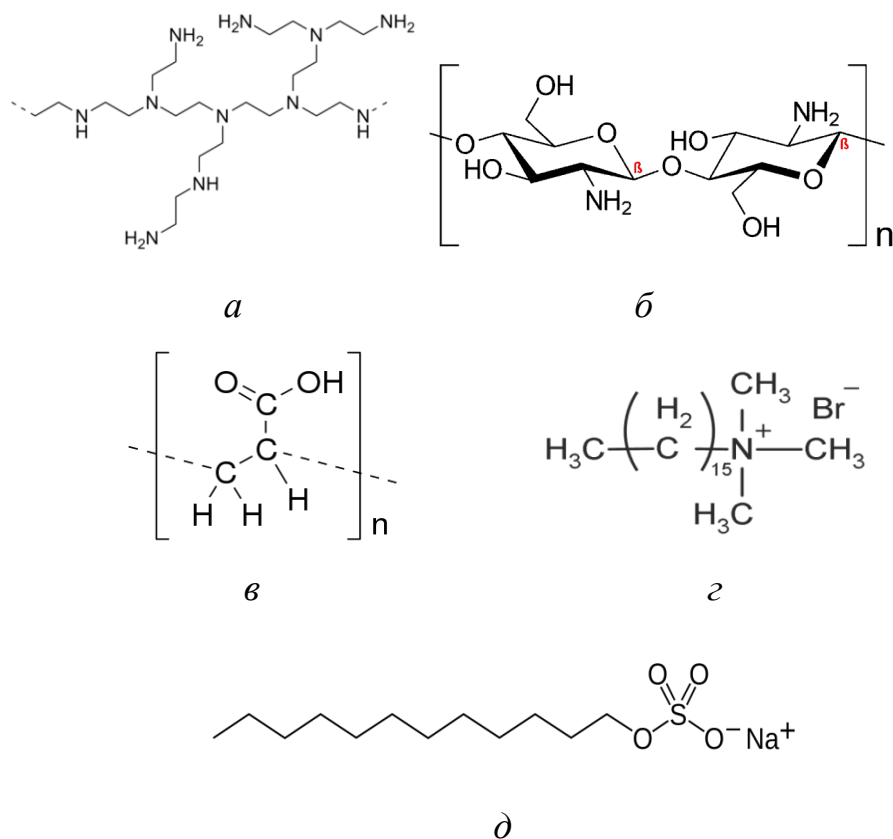
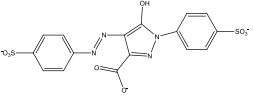
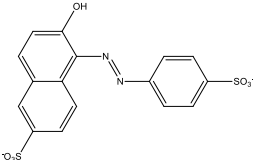
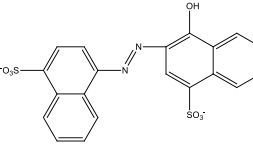
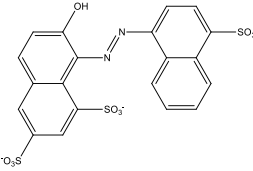
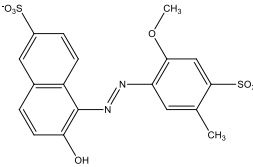
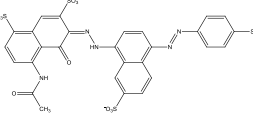
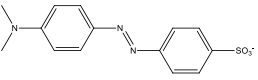
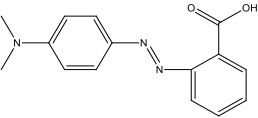
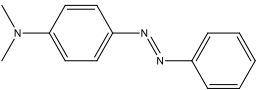
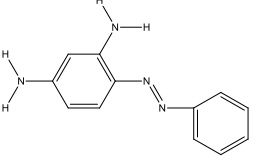


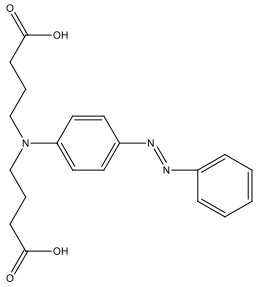
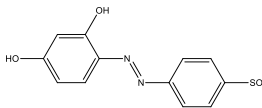
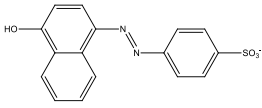
Рис. 2.1. Структурные формулы ПЭИ (а), ХТЗ (б), ПАК (в), ЦТАБ (г) и ДДС (д)

Таблица 2.1 Перечень, формулы и некоторые физико-химические свойства синтетических азокрасителей:

Азокраситель	ИЮПАК	Формула	М, г/моль	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	Растворитель	рК _а
Тартразин, E102	CAS: 12225-21-7 1934-21-0 5-гидрокси-1-(п-сульфофенил)-4- [(п-сульфофенил)-азо]-пиразол-3- карбоновой кислоты тринатриевая соль	<chem>C16H9N4Na3O9S2</chem> 	534.37	427	Вода	2.9 6.7
Желтый солнечный закат, E110	CAS: 1325-37-7 2783-94-0 6-гидрокси-5-((4- сульфофенил)азо)нафталин-2- сульфо кислота	<chem>C16H10N2Na2O7S2</chem> 	452.37	483	Вода Этанол	2.9 10.6
Азорубин, E122	CAS: 3567-69-9 4-гидрокси-3-[(4- сульфонатонафталин-1- ил)дiazенил]нафталин-1- сульфо кислота	<chem>C20H12N2Na2O7S2</chem> 	502.43	515	Вода	10.5

Понсо 4R, E124	CAS: 2611-82-7 7-гидрокси-8-[(4-сульфонатафталин-1-ил)дiazенил]нафталин-1,3-дисульфат тринатриевая соль	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S$ 3 	604.48	505	Вода Этанол	9.5
Аллюра красный АС, E129	CAS: 25956-17-6 1016649-41-4 6-гидрокси-5-[(2-метокси-5-метил-4-сульфонатофенил)дiazенил]нафталин-2-сульфонат динатриевая соль	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$ 	496.42	490	Вода	11.03
Бриллиантовый черный PN, E151	CAS: 2519-30-4 4-ацетида-5-гидрокси-6-[[7-сульфонато-4-[(4-сульфонатофенил)дiazенил]нафталин-1-ил]дiazенил]нафталин-1,7-дисульфат тетранатриевая соль	$C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S$ 4 	867.68	570	Вода	-

Метиловый оранжевый, МО	CAS: 547-58-0 4-[[4-(диметиламино) фенил]дiazенил] бензолсульфонат натрия	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ 	327.34	507	Вода	3.46
Метиловый красный, МК	CAS:493-52-7 2-[[4-(диметиламино) фенил]дiazенил]бензойная кислота	$C_{15}H_{15}N_3O_2$ 	269.30	521	Этанол	5.0
Диметиловый желтый, МЖ	CAS: 60-11-7 N, N-диметил-4- фенилдiazениланилин	$C_{14}H_{15}N_3$ 	225.3	410	Этанол	3.5
Хризоидин, ХИ	CAS: 532-82-1 4-фенилдiazенилбензол-1,3- диамин гидрохлорид	$C_{12}H_{13}ClN_4$ 	248.71	449	Вода	5.5

4-(4-фенилазо)- N,N-дипропиланил ин, ФАДПА	-	$C_{20}H_{25}N_3O_4$ 	371.44	426	Вода	5.6
Тропеолин О	CAS:547-57-9 4-[(2,4-дигидроксифенил) diaзенил]бензолсульфоновая кислота	$C_{12}H_9N_2NaO_5S$ 	316.27		Этанол	12
Тропеолин ООО	CAS:523-44-4 4-[(4-гидроксинафталин-1- ил) diaзенил]бензолсульфонат натрия;	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ 	350.3	476	Вода	8

Приготовление растворов для модификации наночастиц

Для модификации магнитных наночастиц магнетита навеску 0.208 г ХТЗ (± 0.001 г) растворяли в водном растворе 2% уксусной кислоты в мерной колбе ёмк. 100 мл ($C_{\text{ХТЗ}}$ 2 масс.%), навески 1.093 г ЦТАБ (1) (± 0.001 г) и 3.00 г ЦТАБ (2) (± 0.01 г), растворяли в деионизированной воде в мерной колбе ёмк. 50 мл ($C_{\text{ЦТАБ (1)}}$ 0.06М и $C_{\text{ЦТАБ (2)}}$ 0.16М), навеску 2.00 г ПЭИ (± 0.01 г) растворяли в деионизированной воде в мерной колбе емк. 50 мл ($C_{\text{ПЭИ}}$ 2 масс.%), навеску 0.360 г ПАК (± 0.01 г) растворяли в деионизированной воде в мерной колбе ёмк. 100 мл, ($C_{\text{ПАК}}$ 3.6 масс.%), навеску 0.865 г ДДС растворяли его в деионизированной воде в мерной колбе емк. 50мл ($C_{\text{ДДС}}$ 0.06М).

Приготовление ацетатно-аммиачных буферных растворов

Для приготовления 2 н исходного раствора, 120 мл концентрированной уксусной кислоты (плотность 1.24 г/мл) переносили в мерную колбу ёмк. 1 л и разбавляли до метки дистиллированной водой. Для приготовления 2 н раствора аммиака, 165 мл концентрированного $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (плотность 1.1 г/мл) переносили в мерную колбу ёмк. 1 л и разбавляли до метки дистиллированной водой.

2.3. Методы исследования и аппаратура

1. Метод динамического и метод электрофоретического рассеяния света. Измерение ζ -потенциала частиц гидрозоля магнетита проводили на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, *Великобритания*). Дзета-потенциал является мерой электростатического взаимодействия (отталкивания или притяжения) между частицами, а также одним из основных параметров, влияющих на стабильность дисперсных систем. Анализатор позволяет определять дзета-потенциал в водных и безводных дисперсных системах методом электрофоретического рассеяния света. Этот метод основан на методе динамического рассеяния света в конфигурации лазерного доплеровского анемометра (ЛДА), который из измерения

электрофоретической подвижности наночастиц в водном растворе позволяет рассчитывать дзета-потенциал с использованием формулы Эйнштейна-Смолуховского. Данный прибор также измеряет размер частиц с помощью метода динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии), который позволяет оценивать размеры коллоидной частицы вместе с сорбированным полиэлектролитом и движущимся адсорбционным слоем противоионов. Измерения проводили в лаборатории № 15 Института химии СГУ.

2. Для определения **pH среды** использовали портативный pH-метр «EL2 Education Line» (Mettler Toledo, *Швейцария*), снабженный комбинированным pH-электродом LE407 (незаполняемый) с термодатчиком. Диапазон pH среды (0.0...14.0, с погрешностью ± 0.1 ед. pH). Перемешивание проводили при помощи магнитной мешалки. Измерения проводили в лаборатории № 43 Института химии СГУ.

3. **Просвечивающая электронная микроскопия.** Исследуемый коллоидный раствор частиц обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин и затем наносили на медную сеточку, сушили в сушильном шкафу при температуре 40°C. Наночастицы фотографировали на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss (*Германия*) с встроенным ОМЕГА-фильтром в диапазоне увеличений 4кХ-125кХ при ускоряющем напряжении 120 кВ. Измерения проводили в ЦКП, ИБФРМ РАН, г. Саратов.

4. **ИК-спектроскопия.** Инфракрасные спектры веществ, получали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 в рабочей области $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Спектры порошкообразных веществ снимали в таблетках KBr. ИК-спектры растворов полимеров и других жидкостей получали с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО 36 при длинах волн $\nu = 650 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с использованием призмы из селенида цинка (ZnSe). Для расшифровки спектров сопоставляли волновые числа максимумов (ν , см^{-1}) экспериментальных полос поглощения функциональных групп при с

известными из литературы данными [137-140]. Измерения проводили в лаборатории СГМУ им. В.И. Разумовского и лаборатории № 31 Института химии СГУ.

5. Фазово-структурное состояние магнитного сорбента

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, *Россия*). Образец перетирали в порошок, который помещался в кювету 1 мм. Для регистрации дифрактограмм применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение, параболическое зеркало Гёбеля (AXO Dresden GmbH, *Германия*) и позиционно-чувствительный детектор Mythen 2R1D с 640 каналами (Dectris, *Швейцария*) с дискретностью 2θ 0.0144°. Регистрацию осуществляли в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° по точкам с шагом для центрального канала детектора и временем экспозиции в точке: 0.1°, 10 с. Дифрактограммы обрабатывали с помощью программ АО «ИЦ «Буревестник», качественный анализ — с применением базы данных PDF-2 версии 2.2102 (2021 года). Полнопрофильный анализ осуществляли с использованием стартовых данных: структурные параметры фазы магнетита по Crystallography Open Database (#1513301), профильные параметры по экспериментальным данным для CeB_6 , зарегистрированным в тех же условиях. Уточнялись параметры кристаллической структуры магнетита и параметры профиля. О соответствии экспериментального и модельного профиля судили по уменьшению R -факторов расхожимости (взвешенного R_{wp} , невзвешенного R_p , профильного R_b , ожидаемого R_e) и показателя GoF (Goodness Of Fit). Полученные по профильным параметрам значения ширины пиков на половине высоты (FWHM) применяли для оценки размера кристаллитов (области когерентного рассеяния) по методу Вильямсона-Холла. Инструментальное уширение определяли по образцу CeB_6 с размером частиц больше 1 мкм. Измерения проводили в ЦКП Института химии СГУ доцент Ушаков А.В., аспирант Попова М. А.

6. **Вибрационный магнитометр** BM2-К (*Россия*) предназначен для измерения магнитостатических параметров магнитных порошков в диапазоне

температур -190 до $+150^{\circ}\text{C}$. Максимальное магнитное поле 0.900 ± 0.005 Тл. Погрешность измерения намагниченности составляет $<1\%$. Для измерения изготавливали цилиндрическую капсулу из немагнитного материала с диаметром 0.4 см и высотой 1.5 см. Навеску магнитного образца взвешивали на аналитических весах и помещали в капсулу, которую устанавливали в специальное отделение магнитометра, центрировали, после чего с помощью компьютера запускали анализ. Измерения проводили прямым методом на магнитометре в лаборатории магнитных эластомерных материалов и композитов АО ГНЦ «ГНИИХТЭОС» г. Москва.

7. Спектрофотометрия. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (*Япония*). Предел допускаемых значений абсолютной погрешности: по шкале $\lambda \pm 0.3$ нм, по коэффициенту пропускания $\pm 1\%$. Метод применяли для контроля формы существования и определения максимума поглощения красителя в зависимости от pH среды. Измерения проводили в лаборатории № 47 Института химии СГУ.

8. Автоматический анализатор удельной поверхности, размера и объема пор. Адсорбционный метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Для определения удельной поверхности МНЧ методом БЭТ регистрировали изотермы адсорбции на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 1200e (*США*). Образец вещества (до 1 г) предварительно очищали нагреванием в вакууме либо продувкой в динамическом газовом потоке. После очистки в ячейку с образцом добавляли небольшое количество газа - адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, образуя монослой. По изменению давления адсорбата можно судить о количестве сорбированного газа, следовательно, и об удельной поверхности образца, исходя из теории БЭТ. Распределение пор по радиусам рассчитывали методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ), измерения проводили в лаборатории № 3 Института Химии СГУ.

9. **Высокоэффективный жидкостный хроматограф «Стайер UV/VIS»** («Аквилон», Россия). Хроматографическая колонка «Phenomenex» Luna 5u C18 (2), 100 Å, 150x4.60 мм, зернение 5 мкм. Измерения проводили в ЦКП в лаборатории № 2 Института химии СГУ.

2.4. Методики синтеза и модификации поверхности МНЧ магнетита молекулами полиэлектролитов и ПАВ

2.4.1. Методика синтеза нестабилизированных МНЧ магнетита

Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения из смешанного раствора солей железа(II) и железа(III) по методике, описанной в работе [48]. Для этого предварительно смесь 1.300 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.4870 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 35 мл деионизированной воды при обработке ультразвуком в течение 10 минут при комнатной температуре. Синтез проводили на оригинальной установке при найденных ранее оптимальных параметрах: температура 40°C и скорость оборотов ≈ 1800 об/мин. Вначале в реакционную камеру, снабженную механической мешалкой, помещали 25.0 мл 1 М раствора NaOH и 150 мл деионизированной воды и через этот раствор при температуре 40°C барботировали азот в течение 15 мин для вытеснения растворенного кислорода. Далее в течение нескольких секунд впрыскивали раствор солей железа в атмосфере азота в перемешиваемый раствор NaOH, который перемешивали в этих условиях 20 мин.

Полученный черный осадок наночастиц магнетита осаждали постоянным магнитом $(BH)_{\text{макс}} = 40$ МГсЭ и сливали надосадочную жидкость. Затем при перемешивании к осадку добавляли 50 мл воды (также под давлением азота), еще раз перемешивали в течение 3 – 5 мин. Процедуру повторяли 3 раза. В процессе последней промывки оставляли 50 мл жидкости и коллоидный раствор интенсивно перемешивали в течение 3 мин. Полученный коллоидный раствор магнитных наночастиц помещали в пластиковую пробирку, заклеенную лабораторной лентой, и хранили при

комнатной температуре. Все процессы смешивания реагентов и промывки проводили в атмосфере азота, регулируя давление газа в каналах установки.

2.4.2. Методика функционализации хитозаном

Синтез наночастиц магнетита совмещали со стадией модификации их поверхности (one-pot synthesis). Для этого 150 мл нестабилизированных МНЧ магнетита помещали в стеклянную лабораторную коническую колбу на 250 мл, добавляли 60 мл хитозана с концентрацией 2% (масс.) в растворе уксусной кислоты и при температуре 60°C и пропускании азота перемешивали в течение 30 минут со скоростью ≈ 1800 об/мин. Полученный черный осадок модифицированных наночастиц магнетита осаждали с помощью постоянного магнита и сливали надосадочную жидкость. Затем при перемешивании к осадку добавляли 150 мл деионизированной воды и снова перемешивали в течение 5 – 7 мин. Данную процедуру повторяли 3-4 раза. Полученный коллоидный раствор магнитных наночастиц хранили при комнатной температуре в герметически закрытых эппендорфах.

2.4.3. Методика функционализации полиэтиленимином.

Синтез наночастиц магнетита совмещали со стадией модификации их поверхности (one-pot synthesis). Для этого навески солей железа 1.300 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.4870 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли при комнатной температуре в 35 мл деионизированной воды, и при перемешивании полученную смесь вносили в стеклянную лабораторную коническую колбу на 250 мл с содержанием 25.0 мл 1 М раствора NaOH (см. раздел 2.4.1), через которую пропускали азот. Затем добавляли 13.5 мл водного раствора полиэтиленимина с концентрацией 40 мг/мл и содержимое колбы перемешивали на шейкере 15 минут при пропускании азота со скоростью ≈ 1800 об/мин. Полученный черный осадок модифицированных полиэтиленимином наночастиц магнетита осаждали с помощью постоянного магнита и сливали надосадочную жидкость. При перемешивании к осадку

добавляли 150 мл деионизированной воды и снова перемешивали. Процедуру повторяли 3 раза. Полученный коллоидный раствор модифицированных магнитных наночастиц магнетита хранили при комнатной температуре в герметически закрытых эппендорфах.

2.4.4. Методика функционализации МНЧ магнетита бромидом цетилтриметиламмония и додецилсульфатом натрия

Синтез наночастиц магнетита совмещали со стадией модификации их поверхности (one-pot synthesis). Для этого навески солей железа 1.300 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.4870 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли при комнатной температуре в 35 мл деионизированной воды и при перемешивании полученную смесь вносили в стеклянную лабораторную коническую колбу объемом 250 мл с содержанием 25.0 мл 1 М раствора NaOH (см. раздел 2.4.1), через которую пропускали азот. Для модификации МНЧ магнетита ДДС предварительно в раствор солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ добавляли 5 мл 0.1М HCL. Затем добавляли 12.5 мл водного раствора ЦТАБ или ДДС с концентрацией 0.06М и содержимое колбы перемешивали на шейкере 15 минут при пропускании азота. Полученный черный осадок МНЧ, модифицированных ЦТАБ или ДДС, осаждали с помощью постоянного магнита и сливали надосадочную жидкость. При перемешивании к осадку добавляли 150 мл деионизированной воды, и снова перемешивали. Процедуру повторяли 3 раза.

2.4.5. Методика функционализации полиакриловой кислотой

Магнитные наночастицы магнетита, покрытые полиакриловой кислотой, получали методом соосаждения. Для этого 4.75 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2.45 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 80 мл деионизированной воды при 60°C при обработке ультразвуком в течение 10 минут, в атмосфере N_2 для вытеснения растворенного кислорода. Затем в систему добавляли ПАК (0.36 г) и интенсивно перемешивали в течение 30 мин в атмосфере N_2 при 50°C, скорость оборотов ≈ 1800 об/мин. После этого быстро добавляли 10.0 мл 4%

NaOH, что приводило к изменению цвета с оранжевого на черный и образованию осадка. Далее черный осадок МНЧ магнетита, модифицированных ПАК, осаждали с помощью постоянного магнита и сливали надосадочную жидкость. При перемешивании к осадку добавляли 150 мл деионизированной воды, и снова перемешивали. Процедуру повторяли 3 раза.

2.4.6. Методика сорбции азокрасителей

Степень сорбционного извлечения красителей определяли спектрофотометрическим методом по их остаточной концентрации в водном растворе с использованием градуировочных графиков.

Для построения градуировочного графика готовили 7 стандартных растворов со следующими концентрациями красителей: 5.0; 3.0; 1.0; 0.9; 0.5; $0,1 \cdot 10^{-5}$ М. Исходная концентрация красителей при этом составила $1 \cdot 10^{-4}$ М. Для приготовления рабочих растворов и градуировочного графика исходный раствор разбавляли в соответствующее число раз.

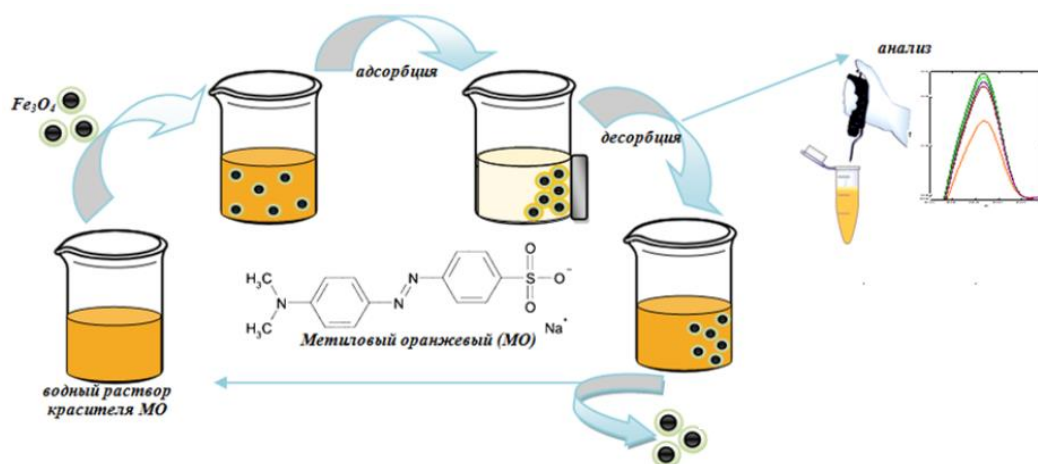


Рис. 2.2 Схема использования МНЧ магнетита в МТФЭ

При изучении *влияния pH раствора* на степень извлечения синтетических и пищевых азокрасителей к постоянному объему сорбента равному 1мл приливали 0.4 мл краситель с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, и добавляли ацетатно-аммиачный буферный раствор в интервале pH от 3 до 11

до общего объема 4 мл. После 20 минут интенсивного перемешивания на горизонтальном шейкере до установления сорбционного равновесия отделяли осадок от раствора постоянным магнитом и определяли концентрацию красителя в надосадочной жидкости.

Для определения *влияния времени контакта фаз* на степень извлечения азокрасителей и построения кинетических моделей адсорбции к постоянному объему сорбента равному 1 мл приливали 0.4 мл красителя с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, добавляли необходимый ацетатно-аммиачный буферный раствор до общего объема 4 мл и перемешивали в течение 5 - 80 минут.

При исследовании *влияния массы сорбента* на степень извлечения азокрасителей в емкость (эппендорф) объемом 4 мл вносили различные объемы (0.2; 0.6; 1.0; 1.4; 1.8; 2.0; 2.3; 2.6 мл) коллоидного раствора модифицированных МНЧ из исходного раствора, содержащего в пересчете на сухой остаток 0.6521 г $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$; 0.6783 г $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ и 0.6410 г $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$ в 150 мл раствора. К полученным растворам добавляли 0.4 мл свежеприготовленного раствора азокрасителя с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, разбавляли буферным раствором с необходимым значением рН до общего объема 4 мл и перемешивали в течение 20 мин на горизонтальном шейкере до установления сорбционного равновесия, отделяли осадок от жидкости постоянным магнитом и отбирали 3 мл надосадочной жидкости для определения концентрации азокрасителей.

Аналогичным способом определяли *влияние на степень извлечения концентрации азокрасителя*. Отбирали 1 мл сорбента, вносили разные объемы красителя так, чтобы его конечная концентрация находилась в интервале $5 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ М, добавляли буферный раствор с нужным значением рН до общего объема 4 мл, перемешивали на горизонтальном шейкере в течение необходимого времени, отделяли магнитом осадок от раствора и 3 мл надосадочной жидкости для определения концентрации красителя.

Для всех рассмотренных случаев после определения концентрации красителя в надосадочной жидкости рассчитывали *степень его извлечения по формуле*:

$$R = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \cdot 100\% ,$$

где C_0 и C_1 (моль/л) – концентрации красителя в исходном растворе и в надосадочной жидкости после сорбции, соответственно.

Сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m},$$

где C_0 и C_1 (мг/л) – концентрации растворенного вещества в исходном растворе и в надосадочной жидкости после сорбции, соответственно; V – объем анализируемого раствора (л); m – масса навески сорбента (г).

2.4.7. Методика десорбции азокрасителей

Степень десорбции красителей определяли по их концентрации в растворе после обработки элюентом сорбента с аналитом (рис.2.2) по градуировочным графикам, формулы которых приведены в таблице 2.2. Для построения градуировочного графика готовили 6 стандартных растворов с точной навеской красителя в интервале $1 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ М в растворе 0.1 М NaOH или ацетонитриле.

Исследовали зависимость степени десорбции от природы элюата, его объема и концентрации щелочи (0.1; 0.5; 1.0 М), от массы сорбента и концентрации красителя. В зависимости от изучаемого параметра в эппендорф емкостью 4 мл вносили навеску 0.9; 6.3; 11.8 мг модифицированного магнетита с сорбированным красителем (в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ М), доводили до 4 мл раствором 0.1 М NaOH или ацетонитрилом и перемешивали в течение времени, необходимого для десорбции; сорбент осаждали постоянным магнитом и отбирали надосадочную жидкость на анализ.

Таблица 2.2 Уравнения градуировочных графиков для определения азокрасителей

Краситель	Условия	Градуировочные уравнения, моль/л	Краситель	Условия	Градуировочные уравнения, моль/л
E102	<i>ААБ</i>	pH6 $y=0.183x+0.047$ $R^2=0.9972$ pH8 $y=0.209x+0.033$ $R^2=0.9978$	E124	<i>ААБ</i>	pH6 $y=0.182x+0.007$ $R^2=0.9992$ pH7 $y=0.191x+0.008$ $R^2=0.9993$ pH8 $y=0.174x+0.019$ $R^2=0.9987$ pH9 $y=0.198x+0.011$ $R^2=0.9999$
	<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.164x+0.037$ $R^2=0.9995$		<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.164x+0.037$ $R^2=0.9995$
E110	<i>ААБ</i>	$y=0.021x+0.014$ $R^2=0.9982$	E129	<i>ААБ</i>	pH6 $y=0.195x-0.004$ $R^2=0.9999$ pH8 $y=0.210x+0.011$ $R^2=0.9986$
	<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.012x+0.006$ $R^2=0.9989$		<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.0934x-0.0017$ $R^2=0.9998$
E122	<i>ААБ</i>	$y=0.021x-0.001$ $R^2=0.9994$	E151	<i>ААБ</i>	pH7 $y=0.294x+0.005$ $R^2=0.9983$ pH8 $y=0.337x+0.007$ $R^2=0.9986$
	<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.019x+0.009$ $R^2=0.9989$		<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.179x+0.002$ $R^2=0.9999$
МО	<i>ААБ</i>	pH3 $y=0.364x-0.025$ $R^2=0.9991$	МК	<i>ААБ</i>	pH5 $y=0.501x+0.036$ $R^2=0.9955$
	<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.383x+0.008$ $R^2=1.00$		<i>0.1M NaOH</i>	$y=0.833x+0.030$ $R^2=0.998$
	<i>АЦН</i>	$y=0.417x+0.024$ $R^2=0.9993$		<i>АЦН</i>	$y=0.378x+0.071$ $R^2=0.998$
МЖ	<i>ААБ</i>	pH8 $y=0.264x-0.017$ $R^2=0.9987$ pH10 $y=0.238x-0.006$ $R^2=0.9996$	ФАДПА	<i>ААБ</i>	pH3 $y=0.2596x+0.0086$ $R^2=0.9961$ pH7 $y=0.363x-0.008$ $R^2=0.9993$ pH9 $y=0.3509x-0.0002$ $R^2=0.9997$
	<i>C₂H₅OH</i>	$y = 0.322x + 0.027$ $R^2 = 0.9824$			

	<i>АЦН</i>	$y = 0.574x + 0.055$ $R^2 = 0.9996$		<i>АЦН</i>	$y = 0.182x + 0.004$ $R^2 = 0.9979$
	<i>0.1M NaOH</i>	$y = 0.821x - 0.050$ $R^2 = 0.9962$		<i>ААБ</i>	$y = 0.161x + 0.004$ $R^2 = 0.9994$
ХИ	<i>ААБ</i>	$y = 0.35x + 0.01$ $R^2 = 1.00$ $y = 0.156x + 0.004$ $R^2 = 0.9991$	Тр-0	<i>0.1M NaOH</i> <i>спирт</i>	$y = 0.180x + 0.049$ $R^2 = 0.9992$
	<i>0.1M NaOH</i>	$y = 0.319 - 0.043$ $R^2 = 0.9411$	Тр-000	<i>ААБ</i>	$y = 0.170x + 0.035$ $R^2 = 0.9991$
	<i>АЦН</i>	$y = 0.246x + 0.028$ $R^2 = 0.9999$		<i>0.1M NaOH</i> <i>спирт</i>	$y = 0.18x + 0.01$ $R^2 = 0.996$

2.4.8. Методика концентрирования азокрасителей

Концентрирование синтетических азокрасителей исследовали спектрофотометрическим методом, определяя концентрацию красителей в растворе после отделения магнитом наночастиц при сорбции в статических условиях на МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$. Оптимальные условия сорбции и концентрирования (выбор массы магнитного сорбента, времени контакта фаз, а также объема исследуемой пробы) приведены в предыдущих разделах.

Коэффициенты концентрирования рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{m_a}{m_{\text{сорб}}} \cdot R(\%),$$

где m_a – масса анализируемого раствора, равная его объему, при условии, что плотность раствора равна единице (г);

$m_{\text{сорб.}}$ – масса сорбента (г);

R – степень извлечения (%).

Значения коэффициентов распределения (D) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{m},$$

где R – степень извлечения (%);

V – объем анализируемого раствора (мл);

m – масса навески сорбента (г).

2.4.9 Методики эксперимента и расчета изотерм сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха

Для понимания механизма сорбции строили модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха [2, 3]. Модель Ленгмюра основана на предположении, что на однородной поверхности существует один слой вещества, где адсорбционные центры идентичны и энергетически эквивалентны, и рассчитывались *по формуле*:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C}{q_{max}},$$

где q (мг/г) и C (мг/л) – сорбционная емкость и концентрация красителей в равновесном состоянии, соответственно, q_{max} (мг/г) – максимальная сорбционная емкость адсорбента, K_L (л/мг) – постоянная Ленгмюра.

Для сравнения аналогичные экспериментальные данные были обработаны с учетом возможного механизма сорбции, описываемого уравнением Фрейндлиха, которое предполагает гетерогенную поверхностную сорбцию с взаимодействием между адсорбированными молекулами (многослойная адсорбция), рассчитывалась *по формуле*:

$$\lg \frac{C}{q} = \frac{1}{n} \lg C + \lg K_F,$$

где q — равновесная концентрация красителя в твердой фазе (мг/г), C — равновесная концентрация красителя в жидкой фазе (мг/л), K_F — константа Фрейндлиха, а $1/n$ — коэффициент гетерогенности.

График зависимости $\lg q$ от $\lg C$ позволяет определить константу K_F и показатель степени $1/n$. Параметры моделей рассчитаны и сравнивались с экспериментальными данными.

2.4.10 Методики расчета параметров кинетики сорбции

Исследование кинетики сорбции имеет значение для оценки скорости удаления целевых загрязнителей из водных растворов и может внести вклад в понимание механизма процесса. Кинетические зависимости строили на основе экспериментальных данных по адсорбции в разные моменты времени

[178, 179]. Проведен анализ и сравнение кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков *по формулам*:

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = \frac{K_1 t}{2.303},$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t,$$

где q_t – количество адсорбированного красителя в момент времени t на 1 г сорбента (мг/г), q_e – равновесное количество адсорбированного красителя на 1 г сорбента (мг/г), k_1 (мин⁻¹) и k_2 (г/мг·мин⁻¹) – константы псевдо-первого и псевдо-второго порядка соответственно.

Кинетическая диффузионная модель Морриса-Вебера (учитывающая вклад внутридиффузионной лимитирующей стадии), рассчитывалась *по формуле*:

$$q_t = K_p t^{0.5} + C,$$

где K_p — константа скорости адсорбции внутричастичной диффузии (IPD) (мг/г·мин^{0.5}), t — необходимое время контакта (мин), а C — точка пересечения или константа диффузии модели Вебера и Морриса (мг/г).

Вклад процесса диффузии в кинетику сорбции оценивался с помощью диффузионной модели Бойда, линейная зависимость (B_t от t) которой может указывать на внешнедиффузионный механизм:

$$B_t = -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right),$$

где C — толщина пограничного слоя, а B_t — константа Бойда, связанная с частичным равновесием.

2.4.11 Методика сорбционно-спектрометрического определения некоторых азокрасителей с применением метода частичных проекций на латентные структуры (PLS1)

Алгоритм PLS1 рассматривает значения концентраций только одного аналита. Все другие данные интерпретируются как распределение, т.е. концентрационная Y-матрица является вектором. В алгоритме PLS2 для

построения модели используются концентрации всех компонентов системы. Для определения нового образца производится одновременный анализ всех веществ, прошедших калибровку. Так, в отличие от калибровки PLS1, все данные концентрационной матрицы должны коррелировать с данными спектральной матрицы, вследствие чего предсказание PLS2 менее информативно, чем PLS1. Таким образом, предпочтительным механизмом проведения калибровки является PLS1, который применяли в настоящей работе. Кроме того, известны литературные источники, где PLS1 успешно применяли при анализе многокомпонентной системы [180].

Для применения метода частичных проекций наименьших квадратов на латентные структуры к системе, реализуемой в настоящей работе, сорбировали смеси E122 и E124 (табл. 2.3), E122, E124 и E129 (табл. 2.4), E110 и E102 (табл. 2.5) и E102 и E124 (табл. 2.6) в ацетатно-аммиачном буферном растворе на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$ pH 7 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$ pH 8 при различных соотношениях красителей. Сорбенты с аналитом отделяли от раствора с помощью постоянного магнита, и затем регистрировали электронные спектры поглощения надосадочной жидкости (250-800 нм, $n=3$, $R=0.95$). Расчеты и обработку данных проводили по программе Microsoft Excel с надстройками [180].

Предварительно проводили пробоподготовку объектов. Шипучие таблетки растворяли в дистиллированной воде, согласно инструкции на упаковке. Таблетки «Vitascience Fe» и «Haas апельсин» растворяли в 200 мл, «Vitascience Mg» - 250 мл. Полученные растворы центрифугировали для удаления взвешенных частиц. Сироп «Гренадин» (ProffSyrup, ООО «ПРОФСИРОП», Россия) взвешивали на аналитических весах ($4.00 \pm 0.01 \text{ г}$), сироп «PROFESSIONAL SYRUPS» с ароматом Ваниль ($20.00 \pm 0.01 \text{ г}$) и сироп «Monin» со вкусом Гренадин ($5.00 \pm 0.01 \text{ г}$), переносили количественно в колбу объемом 100мл, тщательно перемешивали, растворяли на водяной бане (50°C), затем полученный раствор центрифугировали для удаления взвешенных частиц.

Для определения красителя аликвотную часть раствора помещали в пластиковый эппендорф емкостью 4 мл, добавляли 1 мл буферного раствора (рН 6 для E110, E122, E124 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$ и рН 8 для E122, E124, E129 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$), затем вносили сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$ ($m = 0.0029$ г) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ ($m = 0.0026$ г) и доводили дистиллированной водой до 4 мл. Содержимое пластиковых эппендорфов непрерывно перемешивали на горизонтальном шейкере в течение 10 минут. Далее сорбент отделяли от раствора с помощью внешнего магнитного поля и регистрировали электронные спектры поглощения супернатанта. Содержание красителей рассчитывали с помощью построенных ранее регрессионных моделей, внося спектральные данные в программу Excel с надстройками. Проверку правильности результатов проверяли методом «введено-найдено», а также их сравнением с результатами независимого метода после разделения десорбированных красителей методом ВЭЖХ.

Таблица 2.3 Смеси синтетических азокрасителей E122:E124

С_{E122}, мг/л	0.06	0.06	0.05	0.040	0.03	0.02	0.01	0.01	1.84	3.68	5.53	7.37	0.92	2.76	4.61	6.45	0
С_{E124}, мг/л	0.60	0.41	2.62	3.43	4.63	5.44	6.65	7.46	6.05	4.03	2.02	0	7.05	5.04	3.02	1.01	8.06

Таблица 2.4 Смеси синтетических азокрасителей E122:E124:E129

С_{E122}, мг/л	1.88	1.88	1.88	1.88	2.20	1.88	1.88	1.26	0.94	0.63	0.31	0	1.88	1.57	2.51	2.83	3.14	3.45	3.77	1.88
С_{E124}, мг/л	0.45	0.90	1.35	1.80	2.25	2.70	3.15	3.60	4.05	4.50	4.95	5.39	0	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
С_{E129}, мг/л	17.06	15.51	13.96	12.41	9.30	9.30	7.76	9.30	9.30	9.30	9.30	9.30	18.62	10.86	6.21	4.65	3.10	1.55	0	9.31

Таблица 2.5 Смеси синтетических азокрасителей E102:E110

С_{E102}, мг/л	0	0.53	1.07	1.60	2.14	2.67	3.21	3.74	4.27	4.81	5.34	0.27	1.87	2.40	3.47	4.54
С_{E110}, мг/л	6.04	5.44	4.84	4.23	3.63	3.02	2.42	1.81	1.21	0.60	0	4.30	2.94	2.49	1.58	0.68

Таблица 2.6 Смеси синтетических азокрасителей E102:E124

С_{E102}, мг/л	0	0.53	1.07	1.60	2.14	2.67	3.21	3.74	4.27	4.81	5.34	0.27	1.87	2.40	3.47	4.54
С_{E124}, мг/л	4.52	4.07	3.62	3.17	2.71	2.26	1.81	1.36	0.90	0.45	0	5.74	3.93	3.32	2.12	0.91

2.4.12 Методика определения некоторых пищевых азокрасителей методом ВЭЖХ

Определение красителей в биологически активных добавках методом ВЭЖХ проводили методом внешнего стандарта. Концентрацию аналита в исследуемой пробе находили по следующей формуле:

$$C_x = \frac{S_x C_{ст}}{S_{ст}},$$

где C_x - концентрации аналита в исследуемой пробе;

$C_{ст}$ - концентрации аналита в растворе внешнего стандарта;

$S_{ст}$ и S_x - площади пика аналита, полученные в результате хроматографирования внешнего стандарта и исследуемой пробы, соответственно.

В качестве подвижной фазы (ПФ) использовали смесь растворителей ацетонитрил : аммоний уксуснокислый (0.1 моль/л) в градиентном режиме (0-2 мин при соотношении 0:100; 2-20 мин при соотношении 20:80; 21-40 мин при соотношении 40:60. Скорость подвижной фазы составила 1.4 мл/мин. Использовали спектрофотометрический детектор, длина волны 486 нм для E110 и 510 нм – E122 и E124. Объем пробы 50 мкл вкалывали в хроматограф микрошприцем (фиксированный объем петли 20 мкл).

Для проведения анализа капсулу, содержащую красители E102 и E110, растворяли в 10.0 мл 0.5 М HCl в ультразвуковой бане в течение 20 мин. Аликвотную часть полученного раствора переносили в пробирку емкостью 15.0 мл, добавляли HCl до получения 0.5 М раствора и разбавляли водой до 10.0 мл.

2.4.13 Обработка результатов измерений и оценка метрологических характеристик

В качестве результата анализа принимали среднее арифметическое значение результатов 3 параллельных определений. Стандартное отклонение (S) (среднеквадратичное отклонение или СКО) рассчитывали по формуле:

$$S = \sqrt{\sum \frac{(x_i - x_{cp})^2}{2}},$$

где x_i – результат i -го параллельного определения; x_{cp} – среднее арифметическое значение результатов 3 параллельных определений. Выражение под корнем обозначают S^2 и называют дисперсией, которая характеризует рассеяние результатов относительно среднего значения.

Относительное стандартное отклонение (Sr) рассчитывали по формуле:

$$Sr = \frac{S}{x_{cp}} \cdot 100\%,$$

Доверительный интервал (Δx) для трёх параллельных определений рассчитывали по формуле:

$$\Delta x = \frac{4.3 \cdot S}{\sqrt{3}},$$

Предел обнаружения (ПО) рассчитывали по формуле:

$$ПО = \frac{3 \cdot S_{\phi}}{b},$$

где S_{ϕ} – среднее стандартное отклонение фонового сигнала; b – коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона градуировочной зависимости).

Правильность полученных результатов подтверждали методом «введено-найдено», а также определением аналитов независимым методом. Полученные результаты сравнивали с помощью t -критерия и F -критерия. Для вычисления F -критерия применяли формулу:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \leq 19 \quad (P = 0.95, f_1 = f_2 = 2)$$

где S_1^2 и S_2^2 – выборочные дисперсии результатов, полученных разработанным и независимым методами при условии, что $S_1^2 \geq S_2^2$.

Для вычисления t -критерия для трёх определений применяли формулу:

$$t = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{|x_{cp1} - x_{cp2}|}{S_{cp}},$$

где S_{cp} – стандартное отклонение среднего значения, которое, в свою очередь, вычисляли по формуле:

$$S_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{2 \cdot S_1^2 + 2 \cdot S_2^2}{4}},$$

$x_{\text{ср1}}$ и $x_{\text{ср2}}$ – среднее арифметическое значение результатов трёх параллельных определений, полученных разработанным и независимым методом, соответственно;

S_1 и S_2 – стандартные отклонения результатов трёх параллельных определений, полученных разработанным и независимым методом.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МНЧ МАГНЕТИТА

3.1 Синтез и свойства МНЧ магнетита

Магнитные наночастицы магнетита получали методом химического соосаждения из смешанного раствора солей железа (II) и (III) в щелочной среде в интервале pH 9-14 без доступа кислорода в соотношении молярных концентраций $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$, в атмосфере азота при 40°C по методике, изложенной в п.п. 2.3.1. На рис. 3.1 представлена схема синтеза магнитных сорбентов.

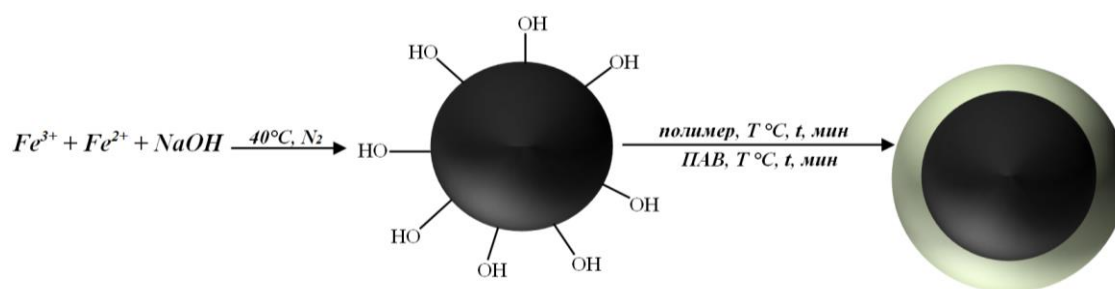


Рис. 3.1. Схема синтеза МНЧ

Химическая реакция формирования наночастиц магнетита имеет вид: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$. Синтезированные наноразмерные частицы магнетита проявляли седиментационную устойчивость в растворе в течение 1 – 2-х суток при комнатной температуре.

Размеры и форма МНЧ. Микрофотографии МНЧ, полученные методом ПЭМ, и распределение по размерам представлены на рис. 3.2.

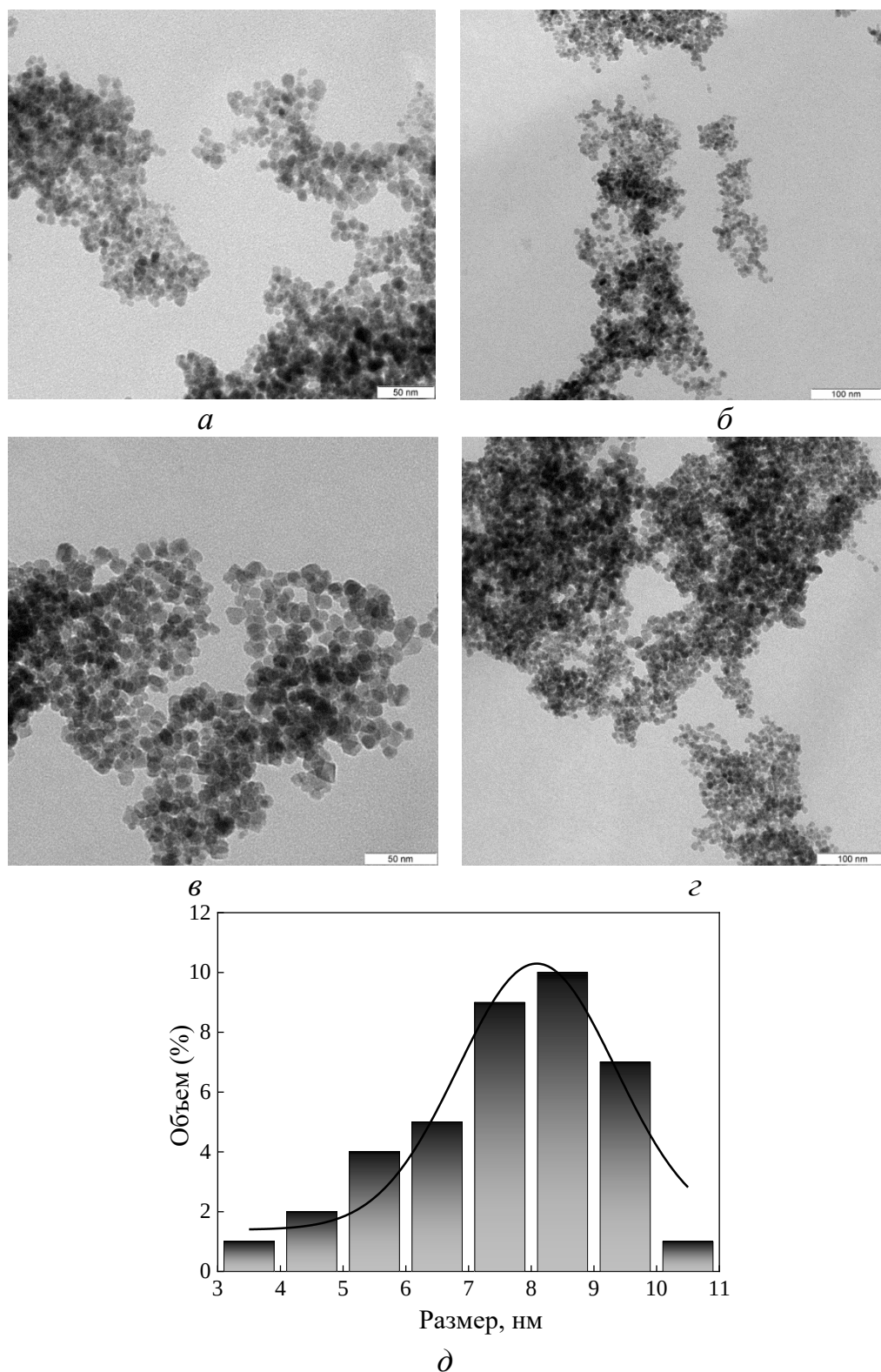


Рис. 3.2. ПЭМ микрофотографии свежесинтезированных МНЧ магнетита Fe_3O_4 (а, б) и те же МНЧ магнетита через 5 дней (в, з) ($t = 40^\circ\text{C}$) с различным увеличением 50 нм (а) и 100 нм (б), (д) гистограмма распределения МНЧ по размерам ($N=100$)

Ранее установлено, что свежеполученные магнитные наночастицы магнетита имеют форму близкую к сферической (рис. 3.2), которые в водном растворе агрегированы. Устойчивость дисперсной системы существенно зависит от размера частиц. С их увеличением уменьшается интенсивность броуновского движения и растет скорость седиментации. Размер частиц коллоидного раствора магнетита с течением времени обычно увеличивается. Слипшиеся частицы образуют рыхлые агрегаты неправильной формы.

Методом динамического рассеяния света получены данные о распределении по размерам магнитных наночастиц в водном растворе и их агломератов, размер которых вместе с двойным электрическим слоем составил 200 - 750 нм. Таким образом, дисперсные системы неустойчивы. Однако процессы нарушения агрегативной устойчивости могут протекать настолько медленно, что многие из таких систем можно условно рассматривать как устойчивые.

Дзета-потенциал. С использованием метода электрофоретического рассеяния света для контроля качества свежеприготовленных МНЧ измерен ζ -потенциал исходных наночастиц (рис. 3.3).

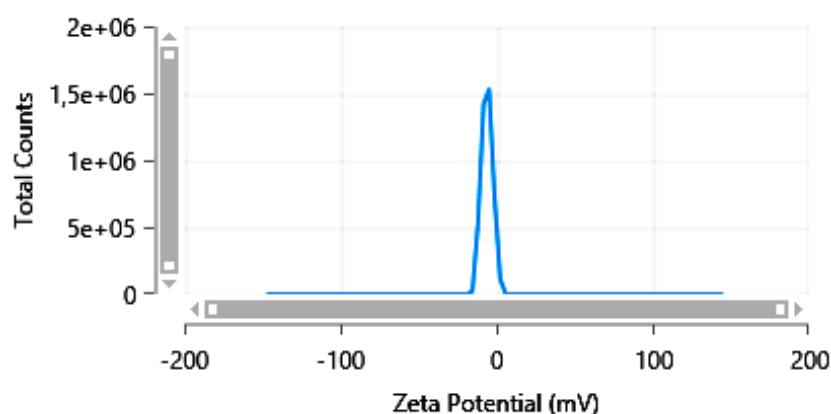
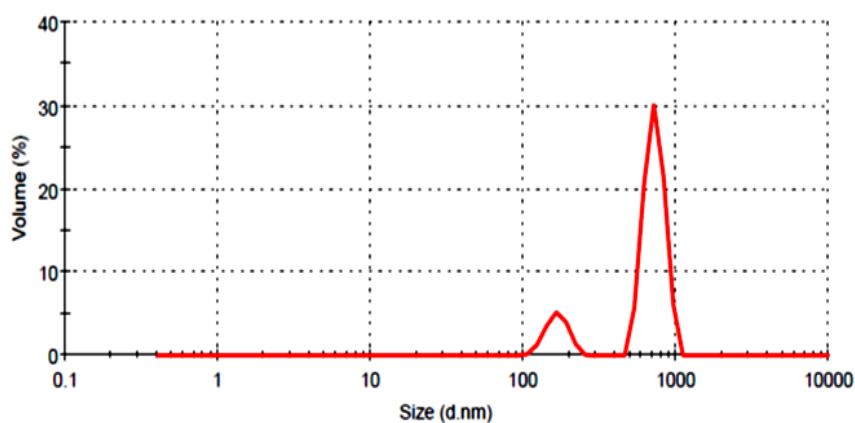
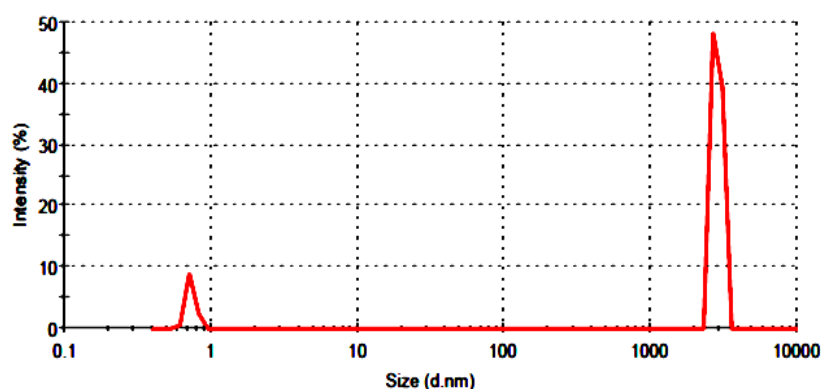


Рис. 3.3. Распределение ζ -потенциала свежеприготовленных МНЧ магнетита Fe_3O_4

Из рис. 3.3, видно, что величина ζ -потенциала исходных МНЧ равна -8 ± 1 мВ, отрицательная величина которого объясняется диссоциацией ОН-групп гидроксидов железа на поверхности МНЧ. Данные о распределении по размерам МНЧ и их агломератов в растворе представлены на рисунке 3.4.



а



б

Рис. 3.4. Распределение МНЧ магнетита по размерам: (а) свеже-приготовленных ($PdI \sim 0.4$), (б) через 5 суток ($PdI \sim 1.0$), полученное методом ДРС

Из анализа рисунка 3.4 (а), следует, что в коллоидном растворе после синтеза присутствуют агломераты НЧМ с размерами от 100 до 1000 нм, а из рис. 3.4 (б) видно, что через 5 суток МНЧ магнетита сильно агрегировали (~ 5000 нм).

Рентгеновская дифракция. Магнитные наночастицы магнетита (Fe_3O_4 -ферритмагнитный материал) неустойчивы и окисляясь, претерпевают однофазное окисление с образованием катион-дефицитного магнетита вплоть до маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$). В связи с этим нами методом XRD исследован фазовый состав исходных МНЧ сразу после их получения и промывки в интервале $25-60^\circ$ и угле 2θ (рис. 3.5). Видно, что спектр содержит (наиболее типичные) интенсивные дифракционные характеристичные пики Fe_3O_4 , при угле $2\theta = 30.28^\circ, 31.74^\circ, 35.44^\circ, 42.84^\circ, 45.38^\circ, 56.96^\circ$, соответствующие следующим кристаллографическим плоскостям с индексами Миллера: (220) , $(...)$, (311) ,

(400), (...) (422), (511) плоскости МНЧ Fe_3O_4 . Анализ фазового состава с использованием дифрактограммы, позволил установить, что 97% объема материала составляет магнетит (Fe_3O_4). Слабое диффузное рассеяние на малых углах свидетельствует о присутствии в исследованном материале наряду с кристаллическими фазами небольшого количества вещества (импрегнированные оксигидроксиды железа) в рентгеноаморфном состоянии ($\sim 0.2\%$). Кроме того, на рентгенограмме наблюдаются слабые пики, свидетельствующие о содержании ($\sim 2.8\%$) в исследованных пробах небольшого количества гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Результаты XRD согласуются со спектрами, полученными из базы данных дифрактограмм и с литературными данными [181-184], характерными для кубической структуры обратной шпинели МНЧ магнетита.

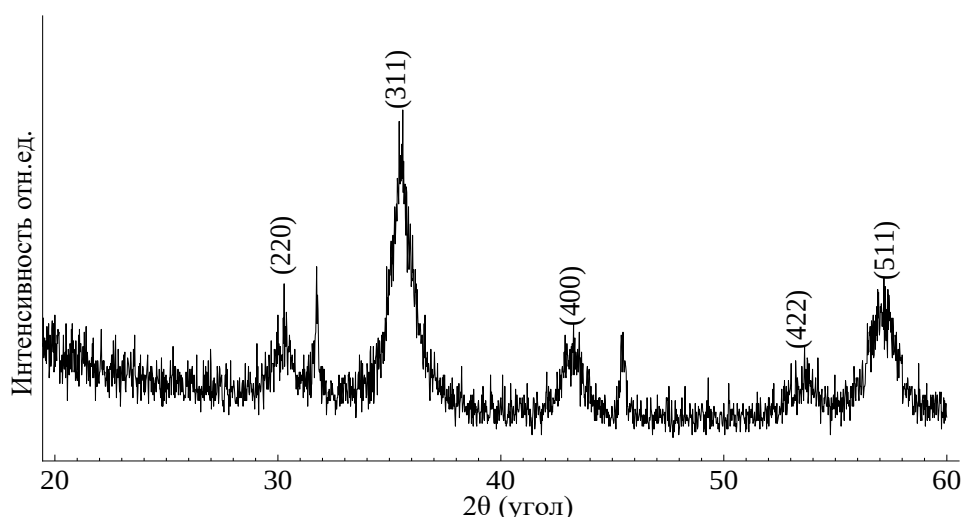


Рис. 3.5. Рентгеновские дифрактограммы образцов синтезированных магнитных наночастиц магнетита Fe_3O_4

3.1.1. Свойства МНЧ, модифицированных полимерными молекулами

Анализ литературных данных, представленных в главе 1, показывает, что стабилизация в растворе МНЧ магнетита полимерами, такими как хитозан (ХТЗ), полиэтиленмин (ПЭИ) и полиакриловая кислота (ПАК), может быть достигнута за счет их нековалентной иммобилизации на поверхности наночастиц за счет электростатического взаимодействия ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$) и образования водородных связей между отрицательно

заряженными карбоксильными группами у ПАК и гидроксильными группами на поверхности МНЧ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$). Возможная схема стабилизации МНЧ магнетита ХТЗ, ПЭИ и ПАК представлена на рис. 3.6.

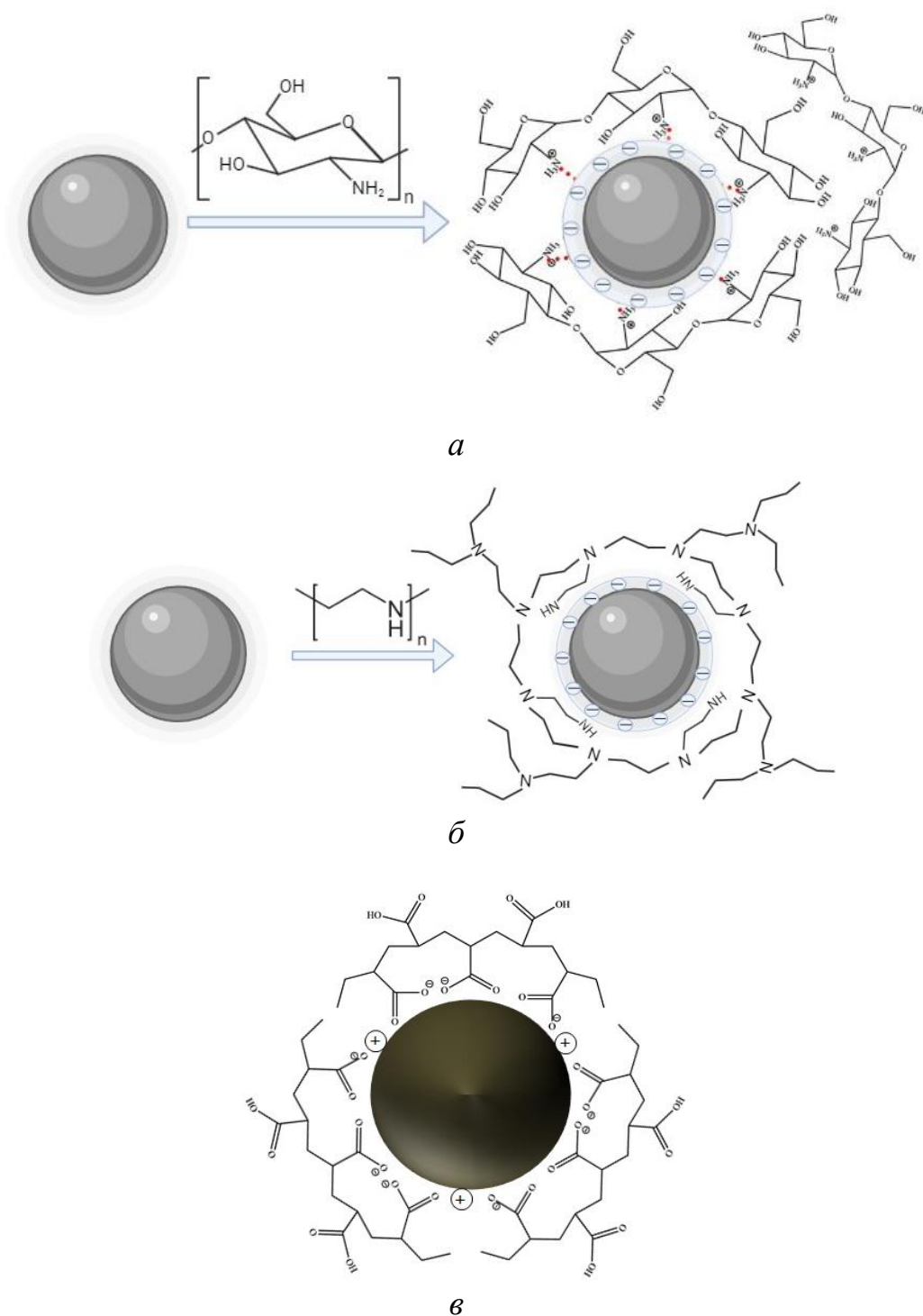
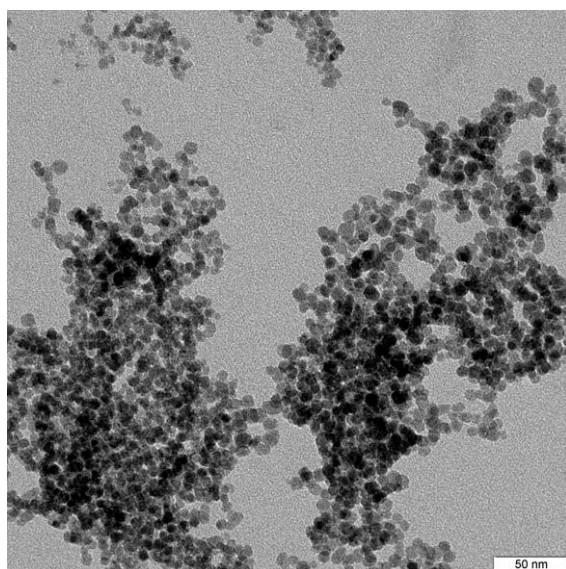


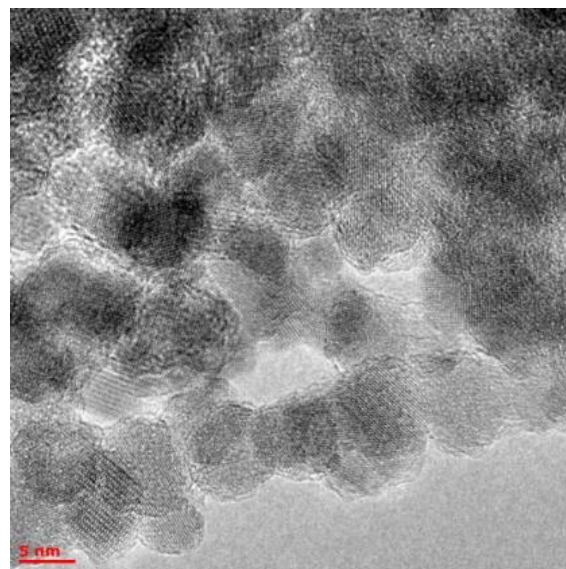
Рис. 3.6. Схема нековалентной иммобилизации за счет электростатических сил МНЧ магнетита ХТЗ (*а*), ПЭИ (*б*) и за счет водородных связей ПАК (*в*)

Известно, что природа полимера, его структура (линейная, разветвленная) влияют не только на стабилизацию МНЧ, но их основные характеристики, в том числе, размеры МНЧ и их агломератов, дзета-потенциал и др.

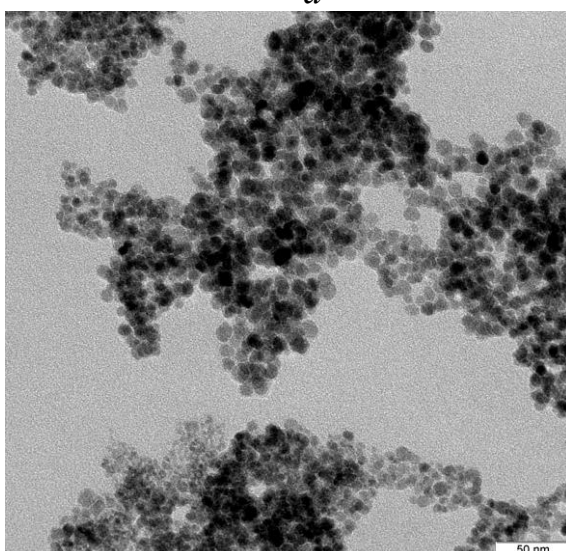
Размеры и форма модифицированных МНЧ. Микрофотографии магнетита, модифицированного ХТЗ, ПЭИ и ПАК, полученные с помощью ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения (HRTEM) представлены на рисунках 3.7. Наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ХТЗ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПЭИ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПАК (рис. 3.7 а-г,ж) имели форму близкую к сферической.



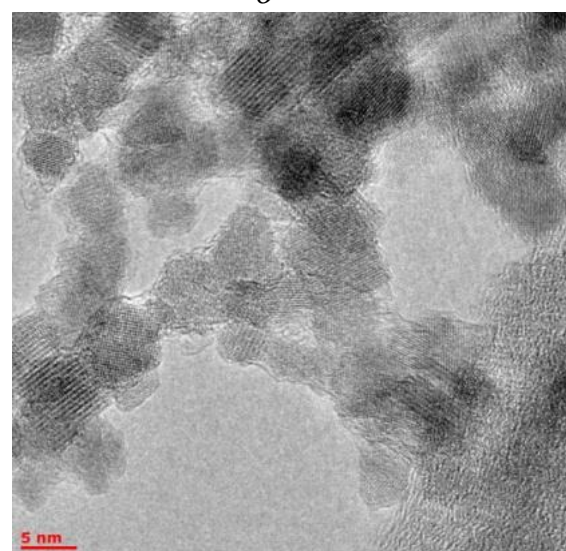
а



б



в



г

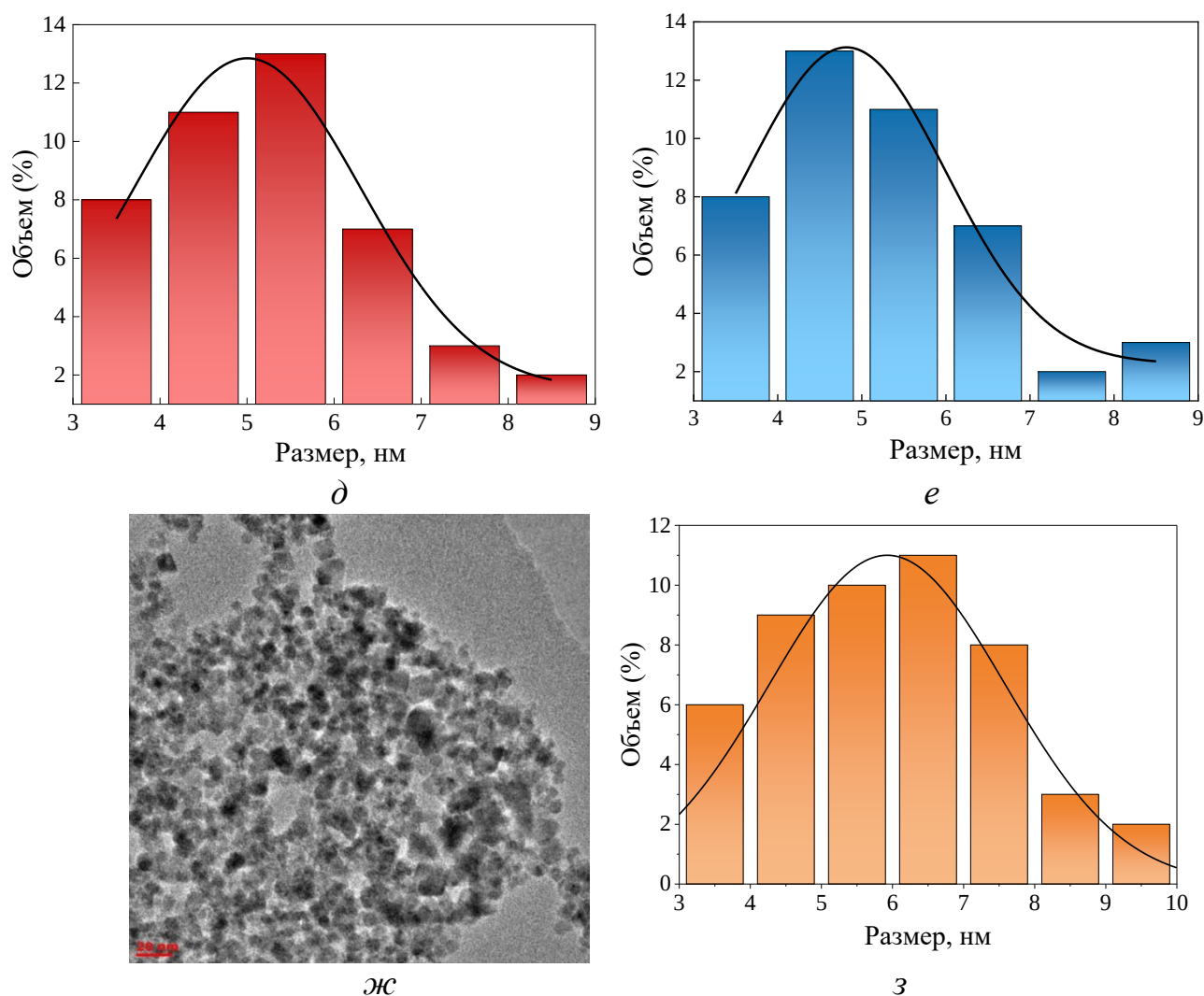


Рис. 3.7. ПЭМ микрофотографии наночастиц магнетита, модифицированных ХТЗ (а) и ПЭИ (в) с увеличением 50 нм ($t = 40^\circ\text{C}$); ПАК с увеличением 20 нм (ж) и HRTEM с высоким разрешением 5 нм для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (б) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (г), гистограммы распределения $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (δ), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (e) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ (з) по размерам ($N=100$)

Анализ рисунка 3.7 свидетельствует, что средний размер наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, согласно ПЭМ, составляет 5.0 ± 1.8 нм, размер наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ – 5.3 ± 1.4 нм, а для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ – 6.6 ± 1.5 . Из рисунков 3.7 видно, что отдельные модифицированные наночастицы в сравнении с исходными (рисунок 3.2) также имеют форму, близкую к сферической, и в агрегатах с катионными модификаторами наночастицы отделены друг от друга.

ИК-Фурье спектры. Присутствие модификаторов на поверхности МНЧ подтверждают и их ИК-Фурье спектры (рис. 3.8). Для расшифровки ИК-Фурье спектров использовали справочник [185].

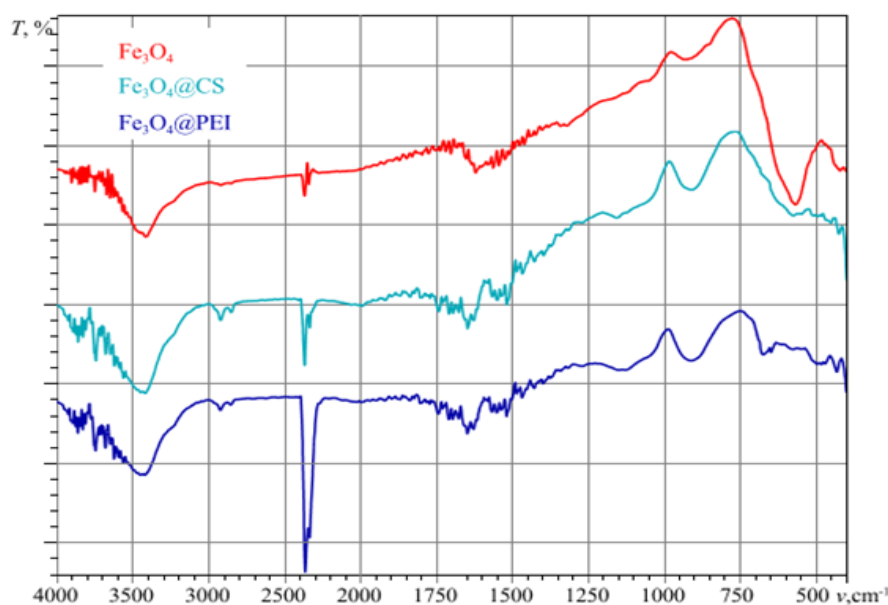


Рис. 3.8. ИК-Фурье-спектры Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$

Образование МНЧ магнетита подтверждают ИК-Фурье спектры продукта синтеза (рис. 3.8). Доказывают присутствие магнетита в наночастицах полосы поглощения 567 и 422 см^{-1} в ИК-спектре, обусловленные валентными колебаниями связей $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ для октаэдрических (FeO_6) и тетраэдрических (FeO_4) групп в кристаллической решетке [186-188]. Широкие полосы поглощения с максимумами при 3420 и 1630 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям функциональных групп OH и деформационным колебаниям молекул воды на поверхности МНЧ, соответственно [189, 190], которые образуются на поверхности частиц в процессе синтеза Fe_3O_4 в щелочной среде. Таким образом, данные ИК-Фурье спектроскопии согласуются с результатами, полученными методом рентгеновской дифракции, и подтверждают, что синтезированные наночастицы являются магнетитом.

Появление новых пиков в ИК-спектре магнетита с покрытиями свидетельствует о сорбции полиэлектролитов на его поверхности. Например, очень сильная и широкая полоса в районе $3423\text{--}3452\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям групп $\text{O}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$, связанных межмолекулярными водородными связями в молекулах ПЭИ и ХТЗ. Пики при 2866 и 2924 см^{-1} соответствуют симметричному и асимметричному валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$

в группах CH_2 полиэлектролитов. Основными характеристическими полосами поглощения для ХТЗ и ПЭИ будут валентные колебания амидных групп: амид I в интервале $1690\text{—}1630\text{ см}^{-1}$ и плоские деформационные колебания N–H амид II при 1616 см^{-1} , соответственно, а также валентные колебания связи C–N группы.

В наночастицах $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ можно предположить несколько возможных взаимодействий между карбоксильными группами в полимерных цепях ПАК и оксидами и гидроксидами железа на поверхности Fe_3O_4 : образование H-связи между карбоксильными группами ПАК и кислородом или OH-группами на поверхности магнетита, а также электростатическое взаимодействие между диссоциированными COO^- и протонированными OH_2^+ -группами в слабокислой среде. [191, 192]. Связывание полиакриловой кислоты на поверхности МНЧ магнетита следует из ИК-Фурье спектров $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ (рис. 3.9).

Основной характеристической полосой поглощения для —C=O является 1718 см^{-1} , она соответствует карбоксилатам кислотных видов, в то время как в спектрах $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ эта полоса смещена до 1747 см^{-1} , что указывает на возможное образование некоторых сложноэфирных связей [193].

Сильная полоса при 1713 см^{-1} (приписываемая карбонильным группам) появляется в спектре $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$. Это несомненное свидетельство покрытия наночастиц магнетита полимером. Слабо выраженная полоса при 1550 см^{-1} типична для асимметричного растяжения —COO^- . Кроме того, появление карбоксилатной полосы при 1533 см^{-1} указывает на то, что происходит взаимодействие магнетита с ПАК с участием карбоксилатных групп.

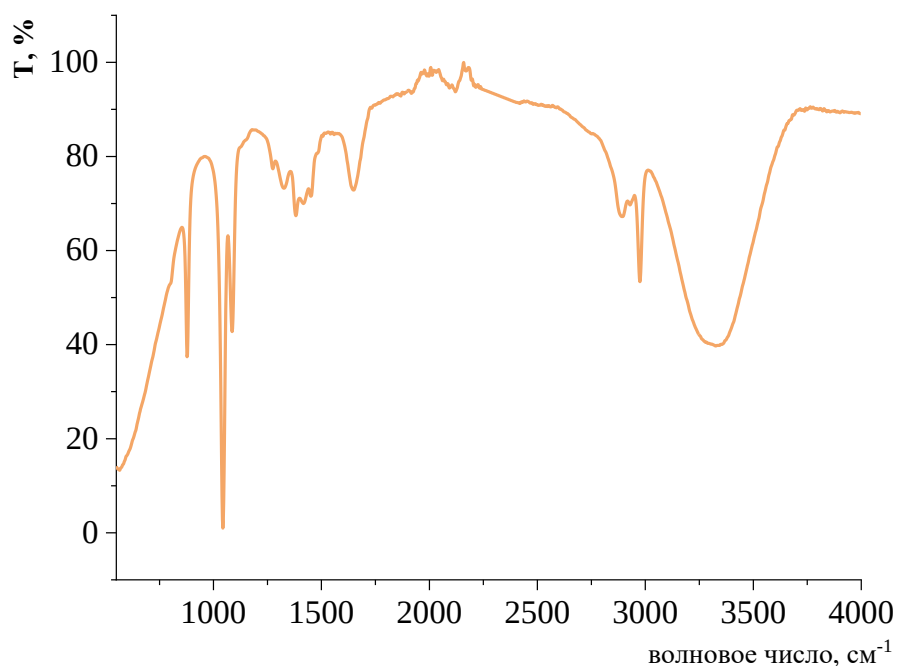


Рис. 3.9. ИК-Фурье спектры $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПАК

Другие полосы поглощения, характерные для ПАК, такие как $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, приписываемые растяжению C--O и деформационным колебаниям OH , $1170\text{--}1290\text{ см}^{-1}$, приписываемые алифатической кислоте, также смещены в спектре $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПАК. Это еще раз подтверждает взаимодействие между МНЧ и ПАК. Сигналы 1078 см^{-1} , присутствующие во всех спектрах МНЧ-ПАК, соответствуют поверхностным группам -OH . Интенсивная полоса при $2900\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ в спектре обусловлена присутствием гидроксильных групп (в -COOH ПАК) и воды, адсорбированной полимером. Форма этой широкой полосы указывает на то, что эти группы участвуют в водородной связи. Полосы колебаний растяжения C--H ($2850\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) в спектрах образцов, содержащих ПАК, находятся на плече валентных колебания гидроксильных групп.

Рентгеновская дифракция. Для подтверждения присутствия неокисленной формы магнетита после модификации полимерами получены XRD-спектры (рис. 3.10), свидетельствующие о том, что образец является магнетитом. Результаты XRD модифицированных МНЧ свидетельствуют, что ядро Fe_3O_4 не изменило кристаллической структуры после функционализации наночастиц полимерами. На рисунке 3.10 представлены дифрактограммы

образцов магнетита. Уверенно обнаруживается только фаза магнетита Fe_3O_4 . Большой шум обусловлен сильной флуоресценцией образцов — атомы железа сильно поглощают первичное $\text{CuK}\alpha$ -излучение, излучая $\text{FeK}\alpha$. Присутствие на рентгенограмме шести характерных пиков для Fe_3O_4 ($2\theta \sim 30.1, 35.5, 43.1, 53.4, 57.0$ и 62.6 ед.), отмеченные их индексами ((220), (311), (400), (422), (511) и (440)), наблюдалось для всех магнитных образцов. Эти пики согласуются с пиками в файле JCPDS (PCPDFWIN v.2.02, PDF № 85-1436) и показывают, что полученные частицы соответствуют Fe_3O_4 со структурой шпинели. Кроме того, процесс модификации не привел к изменению фазы для ядра Fe_3O_4 .

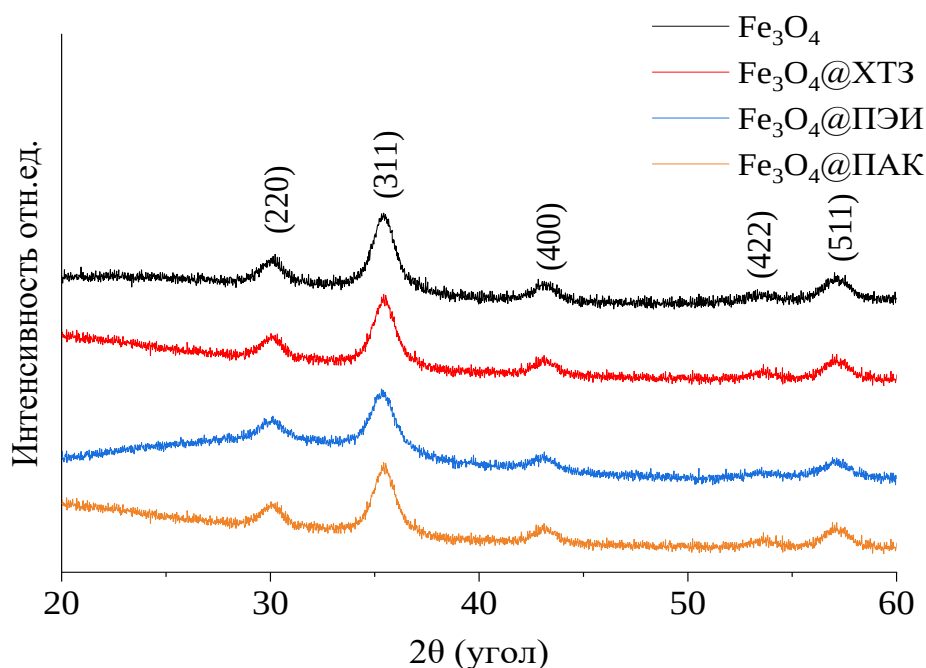


Рис. 3.10. Рентгеновские дифрактограммы (XRD) образцов МНЧ магнетита, модифицированных ХТЗ, ПЭИ и ПАК

Как видно из рисунка 3.10 дифракционная интенсивность пиков Fe_3O_4 , покрытых ХТЗ, ПЭИ и ПАК незначительно снижена по сравнению с пиками чистых МНЧ. Вероятно, это вызвано покрытием оболочки из полимерной структуры на поверхности магнитного материала. Магнитные свойства сорбентов после послойного модифицирования, по литературным данным [194], изменяются слабо и не влияют на магнитную сепарацию частиц.

Дифрактограммы уточнены методом Ритвельда и получены такие параметры, как взвешенный R-фактор профиля (R_{wp}), индекс согласия (χ^2),

параметры решетки (a , b и c) и диаметр кристаллитов (D) и соответствующие значения его стандартного отклонения суммированы в таблице 3.1. R_{wp} и χ^2 – параметры, используемые для проверки соответствия расчетных и экспериментальных данных. Для наших образцов наблюдались низкие значения R_{wp} и χ^2 , что свидетельствует о правильности уточнения Ритвельда. Кроме того, после уточнения уравнение (уравнение Дебая–Шеррера) было использовано для оценки размера кристаллитов МНЧ:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)},$$

где k – коэффициент формы, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полная ширина при половине максимальной интенсивности и θ – угол Брэгга.

В таблице 3.1 представлены результаты полнопрофильного анализа и оценки размера кристаллитов по методу Вильямсона-Холла. В табл. 3.1 далее не наблюдалось значительного изменения параметров решетки, связанного с функционализацией катионными полиэлектролитами.

Таблица 3.1 Результаты уточнения параметра элементарной ячейки полнопрофильным анализом, оценки размера кристаллитов методом Вильямсона-Холла

Образец	Параметр a^* элементарной ячейки Fe_3O_4 , Å	Размер кристаллитов, нм
Fe_3O_4	8.3679 ± 0.0004	5.1
$Fe_3O_4@XT3$	8.3733 ± 0.0006	7.7
$Fe_3O_4@ПЭИ$	8.3706 ± 0.0005	9.3
$Fe_3O_4@ПАК$	8.3714 ± 0.0006	6.4

* Для сравнения: $a = (8.3582 \pm 0.0017)$ Å для образца Fe_3O_4 в соответствии с PDF #01-084-2782, $a = (8.3814 \pm 0.0005)$ Å для образца Fe_3O_4 в соответствии с COD #1513301 (параметры соответствия эксперимента и модели: $Fe_3O_4@XT3$ (a) $R_{wp}(\%) = 0.98$, $R_p(\%) = 0.98$, $R_b(\%) = 0.78$, $R_e(\%) = 0.99$, $GofF = 0.99$), $Fe_3O_4@ПЭИ$ (b) ($R_{wp}(\%) = 0.95$, $R_p(\%) = 0.96$, $R_b(\%) = 0.75$, $R_e(\%) = 0.97$, $GofF = 0.99$) и $Fe_3O_4@ПАК$ (c) ($R_{wp}(\%) = 0.80$, $R_p(\%) = 0.80$, $R_b(\%) = 0.64$, $R_e(\%) = 0.72$, $GofF = 1.11$)

Магнитные свойства. Зависимость статической намагниченности исследуемых образцов МНЧ магнетита от приложенного внешнего постоянного магнитного поля получена с помощью вибромагнетометра (рис.3.11). Образцы помещали вблизи приемных индукционных катушек магнитометра. Измеренный с приемных катушек сигнал фиксировали компьютером как функцию внешнего магнитного поля. Исследования проводили при комнатной температуре 298К. Результаты измерений намагниченности насыщения МНЧ магнетита Fe_3O_4 (рисунок 3.11) показывают, что кривые намагниченности не выходят на плато (поля насыщения). Из кривых намагниченности в области малых магнитных полей видно, что у наночастиц Fe_3O_4 присутствует небольшая остаточная намагниченность (M_r) при изменении полярности внешнего магнитного поля, зависящая от структурных параметров ферромагнетика (кристаллической структуры, размера зерна, величины внутренних напряжений, присутствия различного рода включений), магнитной текстуры, доменной структуры и геометрических размеров изделия, то есть, от распределения магнитных фаз в нем.

Магнитные свойства $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ измеряли на вибрационном магнитометре при комнатной температуре 298К в магнитном поле 2.5 кЭ, приложенном в плоскости образца. Значения намагниченности насыщения (M_s) для синтезированных МНЧ (рис. 3.11) составила $48 (\pm)$ э.м.е./г, а коэрцитивная сила (B) – 0.7 Тл. У исходных МНЧ намагниченность насыщения и начальная магнитная восприимчивость заметно больше, чем у модифицированных. Причина несколько более высокой намагниченности насыщения в Fe_3O_4 возможно была связана с их большим размером.

Графики намагниченности при 25°C для свежеприготовленных МНЧ магнетита и МНЧ магнетита, модифицированных ХТЗ, ПЭИ и ПАК, представлены на рис. 3.11. Очень слабый гистерезис показал, что полученные в результате МНЧ были суперпарамагнитными. Модифицирование поверхности МНЧ магнетита обычно приводит к образованию немагнитной оболочки из-за образования наружного слоя, толщина которого может составлять 1-20 нм. Из

графиков зависимости M_s от B видно, что значения намагниченности насыщения составили $48 (\pm)$ э.м.е./г для чистых МНЧ и $40 (\pm)$ э.м.е./г для $Fe_3O_4@ПАК$, соответственно. После покрытия, намагниченность насыщения стала $39 (\pm)$ э.м.е./г для $Fe_3O_4@ХТЗ$ и $42 (\pm)$ э.м.е./г для $Fe_3O_4@ПЭИ$. Коэрцитивная сила для $Fe_3O_4@ХТЗ$, $Fe_3O_4@ПЭИ$ и $Fe_3O_4@ЦТАБ$ осталась неизменной и составила 0.7 Тл. Эти значения указывают на то, что каждый тип частиц имеет достаточный магнитный отклик для магнитной сепарации. Кроме того, эти результаты показали, что магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 были сохранены при модификации.

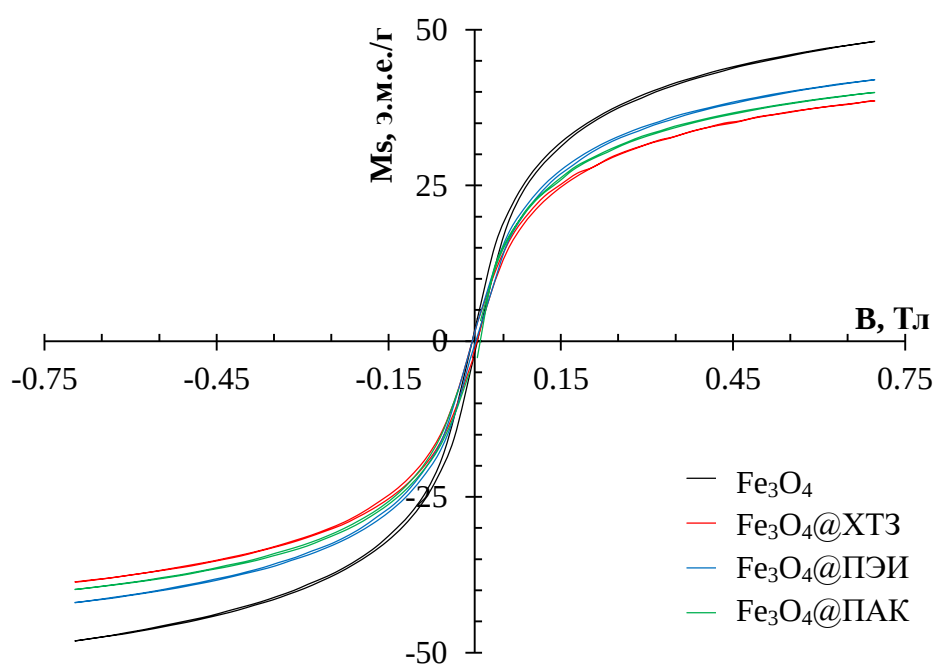


Рис. 3.11. Кривые намагничивания наночастиц МНЧ Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@ХТЗ$, $Fe_3O_4@ПЭИ$ и $Fe_3O_4@ПАК$

Интервал намагниченности 48-39 э.м.е./г характеризует ультрадисперсные частицы с высокой долей поверхностных ионов, имеющих большой средний угол наклона к спине направления внутренней части частицы. Из-за закрепления модификатора на поверхности вращение происходит на границе раздела МНЧ, в результате значительно уменьшается намагниченность. У $Fe_3O_4@ПЭИ$ намагниченность насыщения и начальная магнитная восприимчивость выше, чем у $Fe_3O_4@ХТЗ$. Это связано с тем, что намагниченность образцов, в общем случае прямо пропорциональна

концентрации МНЧ магнетита, так как, по сути является суммой намагниченностей МНЧ магнетита, а также других компонентов матрицы, вклад которых в суммарную намагниченность невелик, так как они не являются ферромагнитными. Уменьшение намагниченности модифицированных МНЧ может быть также связано с полным покрытием полимерами поверхности МНЧ. Толщина слоя ХТЗ оболочки значительно больше, чем толщина ПЭИ, и уменьшение намагниченности больше. Значение M_s для магнитных наночастиц, связанных с ПАК, было немного ниже, чем для исходных и причины снижения те же.

Дзета-потенциал модифицированных МНЧ. Данные о распределении ζ -потенциала для $Fe_3O_4@XTZ$, $Fe_3O_4@ПЭИ$ и $Fe_3O_4@ПАК$ представлены на рисунке 3.12.

Из анализа рисунка 3.12, следует, что ζ -потенциал МНЧ, модифицированных хитозаном за счет электростатических сил, положителен и меняется в диапазоне от 31 мВ до 53 мВ. При этом основное количество МНЧ имеет ζ -потенциал (41 ± 3) мВ. ζ -потенциал МНЧ магнетита, модифицированных ПЭИ за счет электростатических сил и Н-связи, меняется в интервале от 25 до 34 мВ и в среднем составляет (30 ± 2) , что значительно меньше значений ζ -потенциала МНЧ $Fe_3O_4@XTZ$. ζ -потенциал МНЧ магнетита, модифицированных полиакриловой кислотой вероятно за счет Н-связи и электростатических сил, отрицателен и меняется в диапазоне от -30 до -43 мВ. При этом основное количество МНЧ имеет ζ -потенциал (-35 ± 3) мВ, что обусловлено наличием на поверхности МНЧ отрицательно заряженных карбоксильных групп ПАК.

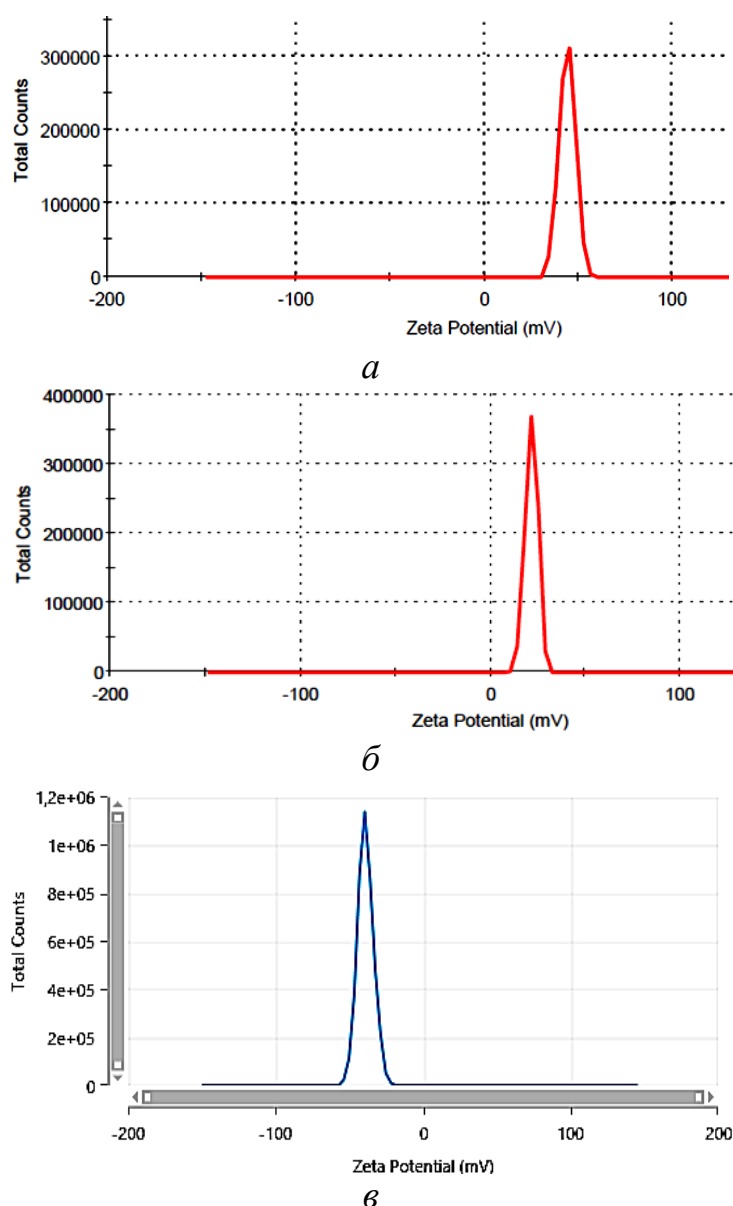


Рис. 3.12. Распределение ζ -потенциала Fe₃O₄@XT3 (а), Fe₃O₄@ПЭИ (б) и Fe₃O₄@ПАК (в)

3.1.2. Свойства МНЧ магнетита, модифицированных ЦТАБ

Модификация и размер Fe₃O₄@ЦТАБ. Анализ литературных данных в главе 1 показал, что модификация поверхности и стабилизация МНЧ магнетита молекулами катионного ПАВ вызвана электростатическим взаимодействием катиона ЦТАБ с анионными центрами диссоциированных ОН-групп гидроксида железа (а), а также образованием на поверхности МНЧ двойного слоя ПАВ, придающего ей катионный заряд (б), как это показано на схеме (рис. 3.13).

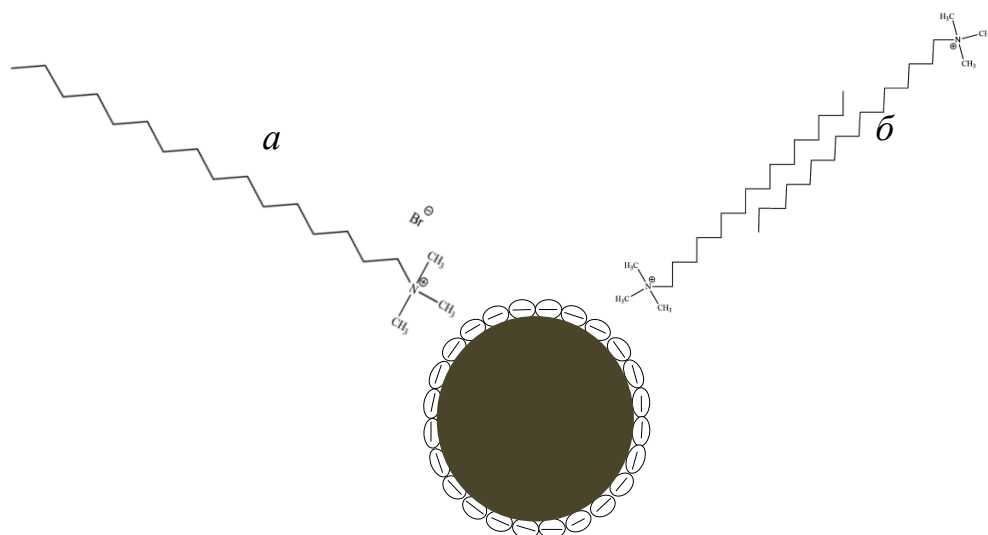
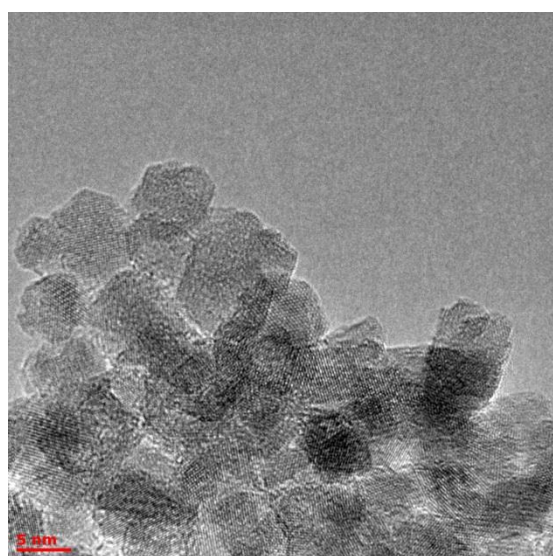
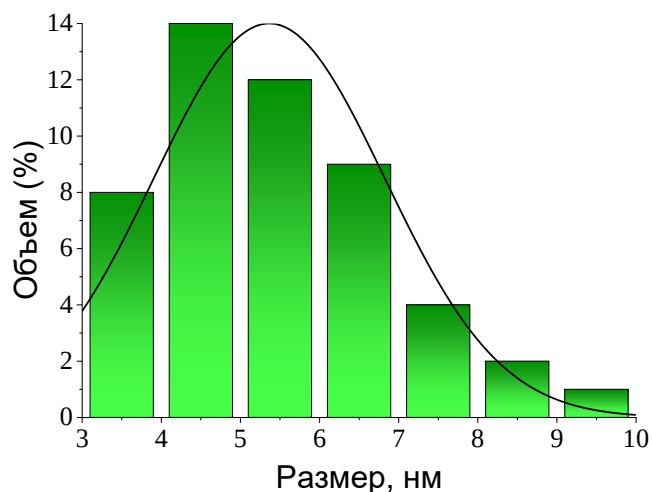


Рис. 3.13. Схема нековалентной иммобилизации катиона ЦТАБ на поверхности МНЧ за счет электростатических сил (*а*), образование двойного слоя КПАВ (*б*)

Микрофотография магнетита, модифицированного ЦТАБ, полученная методом HRTEM, представлена на рисунке 3.14 (*а*). Наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ, также как и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ХТЗ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПЭИ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПАК, имели форму, близкую к сферической.



а



б

Рис. 3.14. HRTEM микрофотографии $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ, ($t = 40^\circ\text{C}$, $C_{\text{ЦТАБ}} = 0.06 \text{ M}$) с увеличением 5 нм (*а*) и гистограмма распределения $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ (*б*) по размерам ($N=100$)

Анализ рисунка 3.14 показывает, что средний размер наночастиц магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ, полученный методом ПЭМ, составляет 5 ± 2 нм. Гидродинамические диаметры наночастиц измеряли методом ДРС после синтеза и через 1, 2, 3 недели в водной среде, среднее значение индекса полидисперсности (PDI) составило (0.34 ± 0.03) . Таким образом, можно считать, что за указанный период существенного изменения гидродинамического диаметра не произошло, что подтверждает высокую стабильность этих наночастиц в воде. Можно констатировать, что наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ могут храниться при комнатной температуре в течение месяца, и их диспергируемость почти не меняется, т.е. агрегации во времени почти не происходит.

Сорбцию ЦТАБ на магнетите подтверждают также ИК-Фурье спектры, в которых присутствуют полосы, характерные для колебаний метиленовых CH_2 (-C-H) групп в области 2852 и 2920 см^{-1} , а также появление слабых полос деформационных колебаний для связи C-N^+ при 1465 см^{-1} (рис. 3.15).

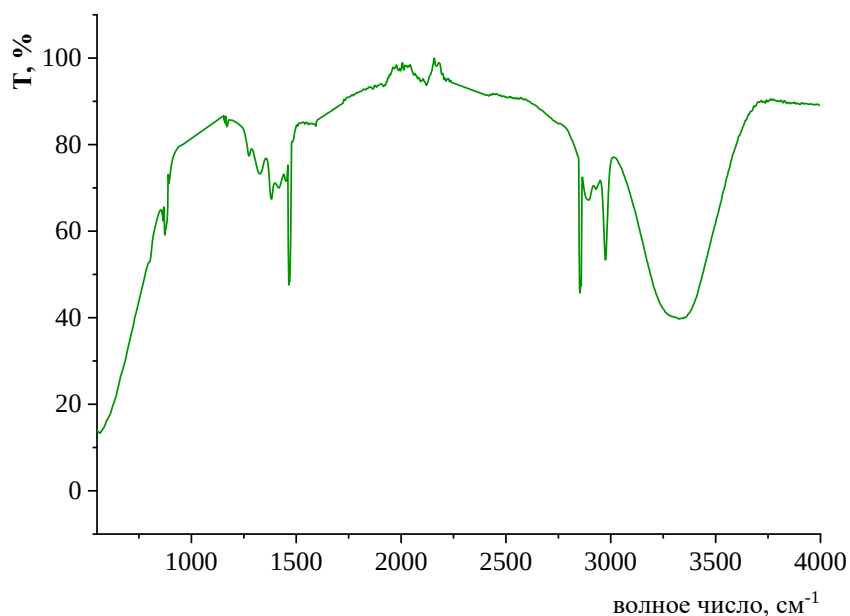


Рис. 3.15. ИК Фурье-спектры наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ.

Кристаллическая структура $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ. Для подтверждения неизменности кристаллической структуры магнетита и химической формы железа после модификации ЦТАБ получен XRD-спектр $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТАБ (рис.

3.16). Его сравнение со спектром МНЧ Fe_3O_4 показывает отсутствие каких-либо изменений за исключением несколько меньшей интенсивности пиков.

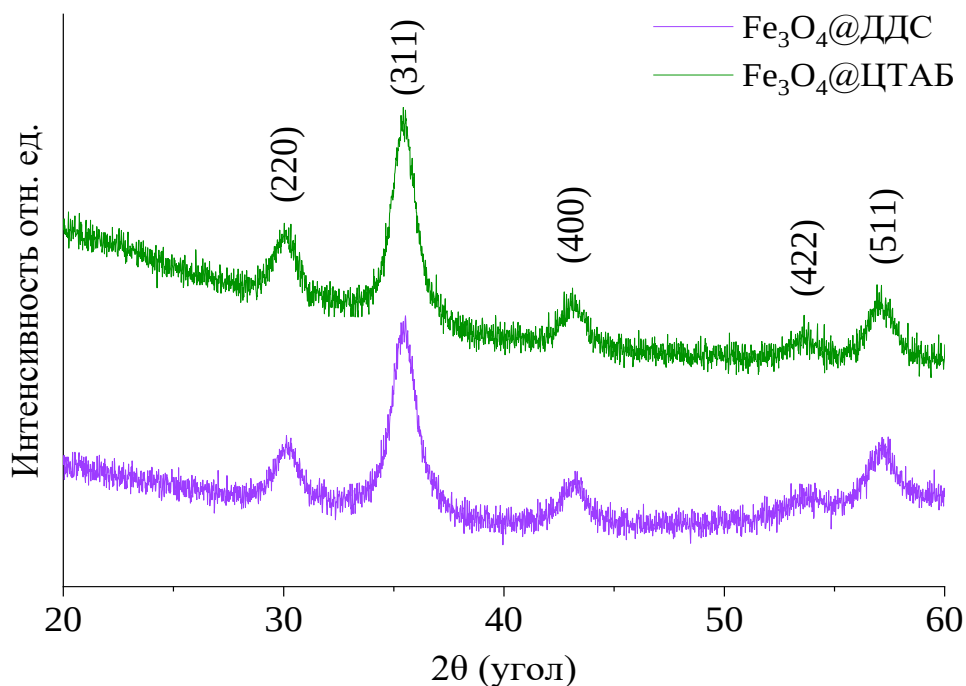


Рис. 3.16. Рентгеновские дифрактограммы МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDC$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$

В таблице 3.2 представлены результаты полнопрофильного анализа и оценки размера кристаллитов по методу Вильямсона-Холла. В табл. 3.2 видно, что для $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDC$, как и для предыдущих модифицированных МНЧ значительного изменения параметров решетки, связанного с функционализацией ПАВ не наблюдалось.

Таблица 3.2 Результаты уточнения параметра элементарной ячейки полнопрофильным анализом, оценки размера кристаллитов методом Вильямсона-Холла

Образец	Параметр a^* элементарной ячейки Fe_3O_4 , Å	Размер кристаллитов, нм
$\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$	8.3728 ± 0.0005	9.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4@DDC$	8.3715 ± 0.0005	4.2

* Для сравнения: $a = (8.3582 \pm 0.0017)$ Å для образца Fe_3O_4 в соответствии с PDF #01-084-2782, $a = (8.3814 \pm 0.0005)$ Å для образца Fe_3O_4 в соответствии с COD #1513301 (параметры соответствия эксперимента и модели: $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$ (a) $R_{wp}(\%) = 0.78$, $R_p(\%) = 0.78$, $R_b(\%) = 0.62$, $R_e(\%) = 0.70$, $GoF = 1.12$; $\text{Fe}_3\text{O}_4@DDC$ (б) $R_{wp}(\%) = 0.77$, $R_p(\%) = 0.77$, $R_b(\%) = 0.62$, $R_e(\%) = 0.70$, $GoF = 1.11$)

Магнитные свойства. Магнитные свойства $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ измеряли при комнатной температуре 298 К в магнитном поле 2.5 кЭ, приложенном в плоскости образца в "магнитомягком" режиме, когда намагничивание происходит в основном за счет смещения границ доменов и требует меньших энергетических затрат. Известно, что магнитные свойства сорбентов после послойного модифицирования изменяются слабо и не влияют на магнитную сепарацию частиц. Для проверки этого при модификации МНЧ использовали две разные концентрации ЦТАБ (рис.3.17).

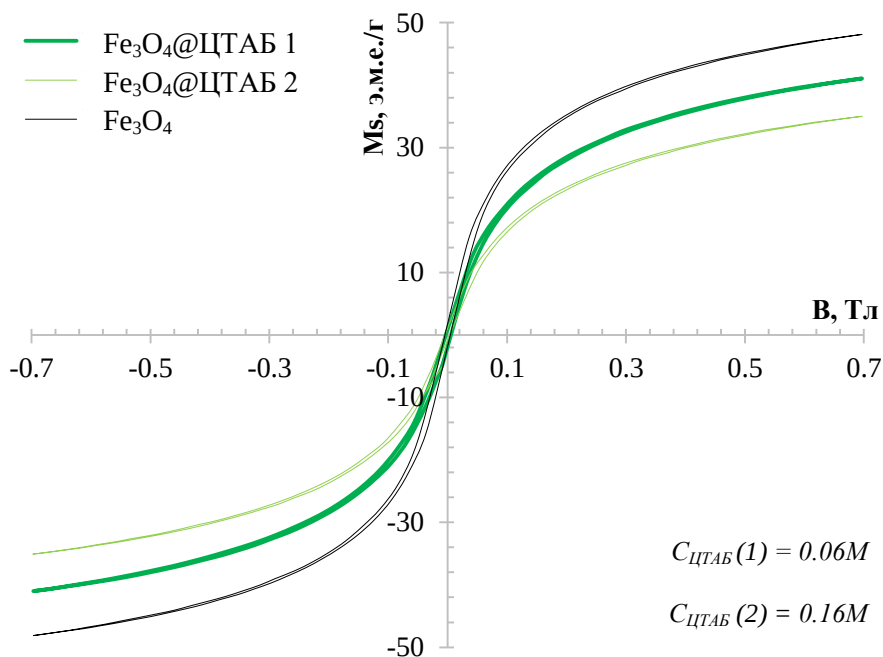


Рис. 3.17. Кривые намагничивания Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (2)

После покрытия МНЧ магнетита ЦТАБ (рис. 3.17) с концентрацией 0.06 М намагниченность насыщения стала 41 ($\pm$) э.м.е./г для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (1). Коэрцитивная сила для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (1) и (2) осталась неизменной и составила 0.7 Тл. С увеличением концентрации модификатора (ЦТАБ) с 0.06 М до 0.16 М значения намагниченности насыщения и начальная магнитная восприимчивость $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (2) уменьшались и составила 35 ($\pm$) э.м.е./г. Такое уменьшение намагниченности может быть связано с образованием двойного слоя ПАВ на поверхности МНЧ магнетита (рис 3.13 (б)).

Магнитные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$ имеют положительный заряд на поверхности за счет $-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ группы и будут взаимодействовать с анионными красителями посредством электростатического взаимодействия. Положительный заряд на поверхности композита $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$ обусловлен образованием двойного слоя ЦТАБ на поверхности МНЧ (см. рис.3.13)

Дзета-потенциал $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$. Распределение ζ -потенциала для $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ДДС}$ представлено на рисунке 3.18 (а и б).

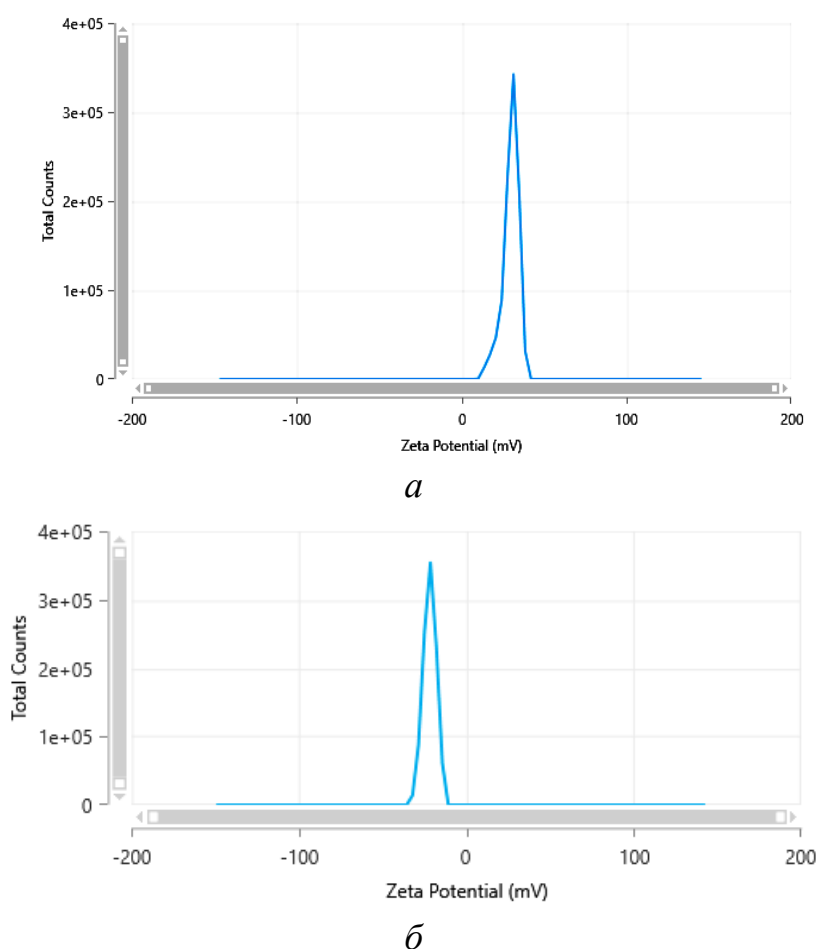


Рис. 3.18. Распределение ζ -потенциала $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$ (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ДДС}$ (б)

Видно, что ζ -потенциал МНЧ магнетита, модифицированных ЦТАБ за счет электростатических сил, меняется в интервале от 29 до 35 мВ и составляет в среднем (32 ± 2) мВ, что меньше значений ζ –потенциала МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$, но больше значений ζ –потенциала МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$.

Удельная поверхность и пористость МНЧ. Изотермы адсорбции и десорбции азота в образцах Fe_3O_4 (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$ (б), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$ (в),

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ (з), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (д) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ДДС}$ (е) получены на автоматическом анализаторе методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и представлены на рис. 3.19. Форма изотерм отнесена к кривым IV типа в соответствии с классификацией ИЮПАК. Структура изотерм предполагает, что образовавшийся Fe_3O_4 следует отнести к характерным мезопористым материалам ($2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$) [195]. Мезопористые образцы обычно демонстрируют гистерезис в ветвях адсорбции и десорбции выше $P/P_0 = 0.35$ [196], что объясняется многослойным образованием и особенно капиллярной конденсацией в мезопорах. Мезопористость наночастиц Fe_3O_4 объясняется образованием межчастичных пространств при их агломерации. Появление гистерезиса наблюдается при высоких значениях относительного давления, а при P/P_0 ниже 0.3 ветви изотерм адсорбции и десорбции совпадают. Все магнитные образцы, модифицированные полимерными молекулами ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$), соответствовали изотермам с гистерезисом типа А, что относится к порам цилиндрической формы. Этот тип изотерм отличают крутые и узкие ветви адсорбции и десорбции. Кроме того, для образцов петля гистерезиса изотермы имеет H2(b)-тип, что может быть связано с неоднородным размером пор материалов. Существенной разницы в значении удельной поверхности для МНЧ, покрытых полимерами, не было, в то же время она была значительно ниже для МНЧ, покрытых ПАВ. Самая высокая площадь поверхности по БЭТ наблюдалась для образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ ($126.4 \text{ м}^2/\text{г}$), за ним следовали $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ ($119.4 \text{ м}^2/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ ($105.8 \text{ м}^2/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ДДС}$ ($87.1 \text{ м}^2/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ ($41.9 \text{ м}^2/\text{г}$).

Аналогичная закономерность наблюдалась и для общего объема пор, величина которого уменьшается в ряду сорбентов Fe_3O_4 ($0.282 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ ($0.220 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ ($0.213 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ ($0.187 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ДДС}$ ($0.141 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ ($0.110 \text{ см}^3/\text{г}$).

Значение среднего диаметра пор у $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ДДС}$ лежало в диапазоне (3.1-4.5 нм), что значительно ниже, чем у Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (таблица 3.3). Это может быть вызвано тем,

что пространство между отдельными наночастицами довольно узкое из-за существования на поверхности МНЧ слоя органического модификатора, плотность покрытия которым зависит от его химической структуры, размера молекул и стерических факторов, а также особенностей межмолекулярных взаимодействий в слое модификатора на поверхности МНЧ.

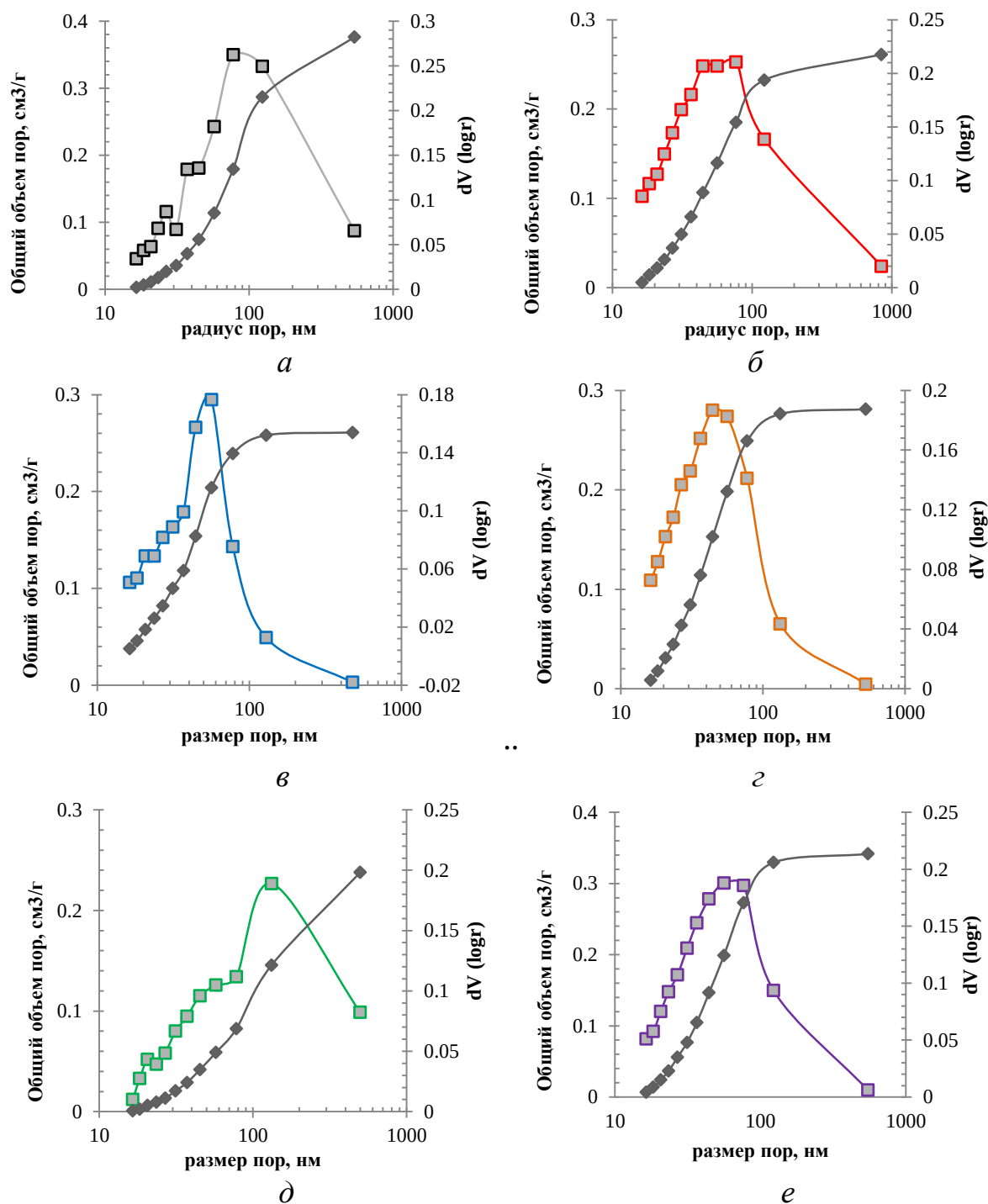


Рис. 3.19. Изотермы адсорбции азота и кривые распределения пор образцов МНЧ Fe₃O₄(*a*); Fe₃O₄@XT3(*б*); Fe₃O₄@ПЭИ (*в*); Fe₃O₄@ПАК (*г*); Fe₃O₄@ЦТАБ (*д*); Fe₃O₄@ДДС (*е*)

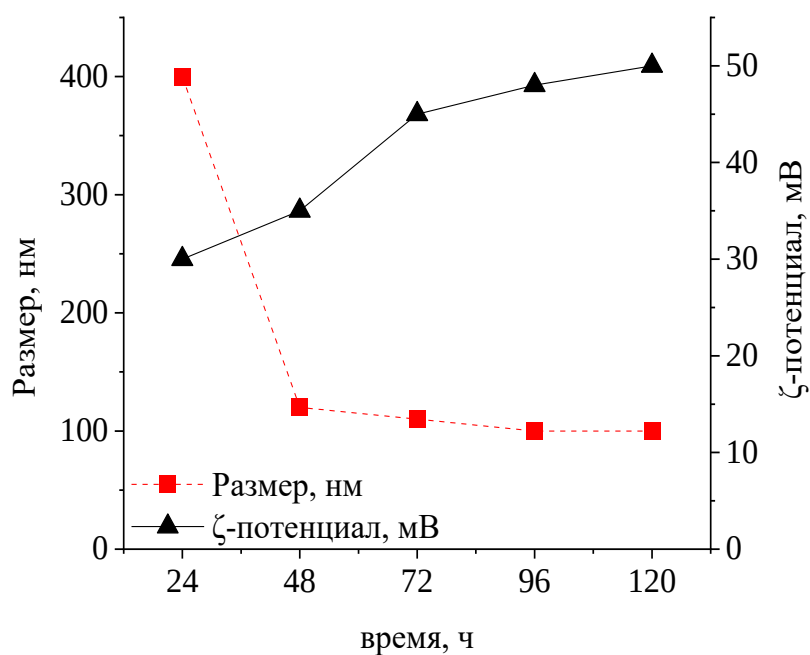
Таблица 3.3. Распределение пор по размерам, удельная площадь поверхности и объем пор образцов модифицированных МНЧ

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем порового пространства, см ³ /г	Диапазон пор, Å						
			16-20	20-31	31-45	45-57	57-77	77-124	124-540 (840) ((1600))
			Распределение пор по размерам, %						
Fe ₃ O ₄	100.8	0.282	3.0	6.5	10.4	10.4	17.4	28.5	23.8
Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	119.4	0.218	8.5	14.4	17.9	12.8	17.4	18.1	(10.9)
Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	105.8	0.154	11.9	18.4	23.3	22.4	14.6	8.2	1.2
Fe ₃ O ₄ @ПЭИ (размол)	101.9	0.141	11.9	19.6	20.5	12.5	14.3	13.8	7.3
Fe ₃ O ₄ @ПАК	126.4	0.187	1.1	18.9	24.4	16.2	18.1	9.6	1.7
Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ	10.0	0.194	2.6	6.2	9.1	7.4	10.1	35.4	37.4
Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ повтор	41.9	0.110	5.3	15.9	20.6	14.6	14.3	17.2	((12.1))
Fe ₃ O ₄ @ДДС	87.1	0.213	7.0	15.4	20.5	15.4	21.7	16.6	3.5

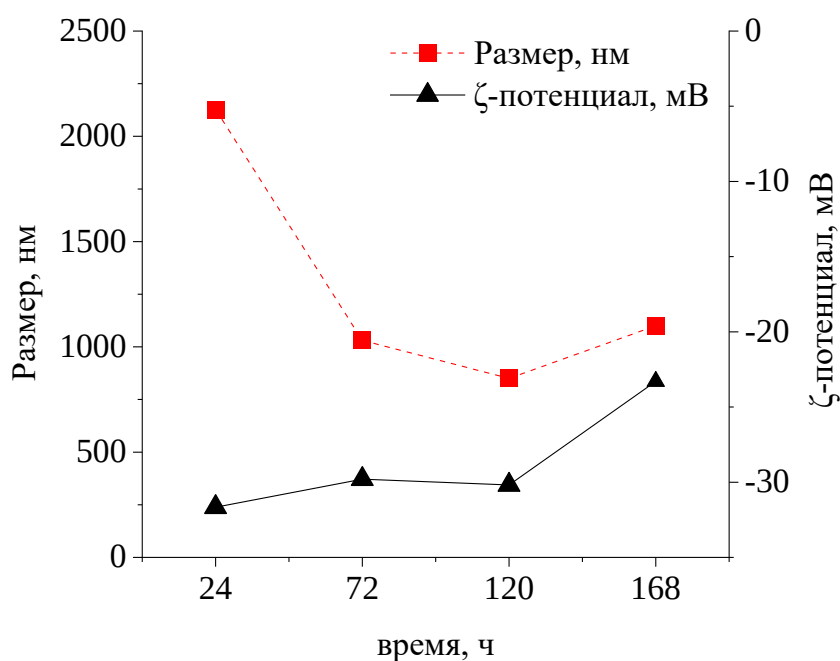
3.2 Влияние времени на дзета-потенциал и размер модифицированных МНЧ

Влияние времени на размер и ζ -потенциал МНЧ оценивали на примере наночастиц Fe₃O₄@ХТЗ и Fe₃O₄@ПАК. Установлено, что с увеличением времени размер и, следовательно, ζ -потенциал модифицированных МНЧ в зависимости от природы модификатора изменяется. Характер изменения размера и ζ -потенциала приведены на рисунках 3.20 (а и б).

Видно, что размер обеих МНЧ со временем уменьшается. Такое поведение может быть объяснено для Fe₃O₄@ХТЗ снижением степени агрегирования частиц после модификации вследствие отталкивания одноименно заряженных наночастиц. Из рис. 3.20 а видно, что ζ -потенциал этих МНЧ растет почти в 2 раза. Интересно, что размер МНЧ Fe₃O₄@ХТЗ через 48 часов перестает изменяться, а дзета-потенциал продолжает увеличиваться. Процесс протекает достаточно медленно, так как исходные агломераты имеют большой размер, 300-400 нм для ХТЗ, и 2000-2500 для ПАК, их подвижность в водном растворе, как и подвижность молекул полиэлектролитов, низкая.



а



б

Рис. 3.20. Влияние времени хранения модифицированных МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ (б) на их размер и ζ -потенциал

Для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ (рис. 3.20 б) наблюдается обратный эффект, состоящий в уменьшении ζ -потенциала МНЧ. Это может быть обусловлено двумя причинами: протонизацией карбоксильных групп ПАК или десорбцией ионов

ПАК с поверхности МНЧ. Для выяснения причины необходимы дополнительные исследования.

3.3 Влияние концентрации модификатора на ζ -потенциал и размер МНЧ

Влияние концентрации модификатора на ζ -потенциал и размер МНЧ оценивали на частицах модифицированных катионным полиэлектролитом ПЭИ и катионами ЦТАБ. Установлено, что с увеличением концентрации модификатора ПЭИ и ЦТАБ ход изменения ζ -потенциала системы (в зависимости от природы модификатора) различается. Характер изменения ζ -потенциала системы от концентрации модификатора приведен на рисунке 3.21.

Как видно из рис. 3.21 для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ с увеличением концентрации модификатора ζ -потенциал МНЧ сначала растет, проходит через максимум, затем незначительно уменьшается и выходит на плато. Причинами могут быть как перераспределение молекул ПЭИ на МНЧ, так и постепенное изменение протолитических равновесий в звеньях ПЭИ, происходящих в воде, не обладающей буферной ёмкостью.

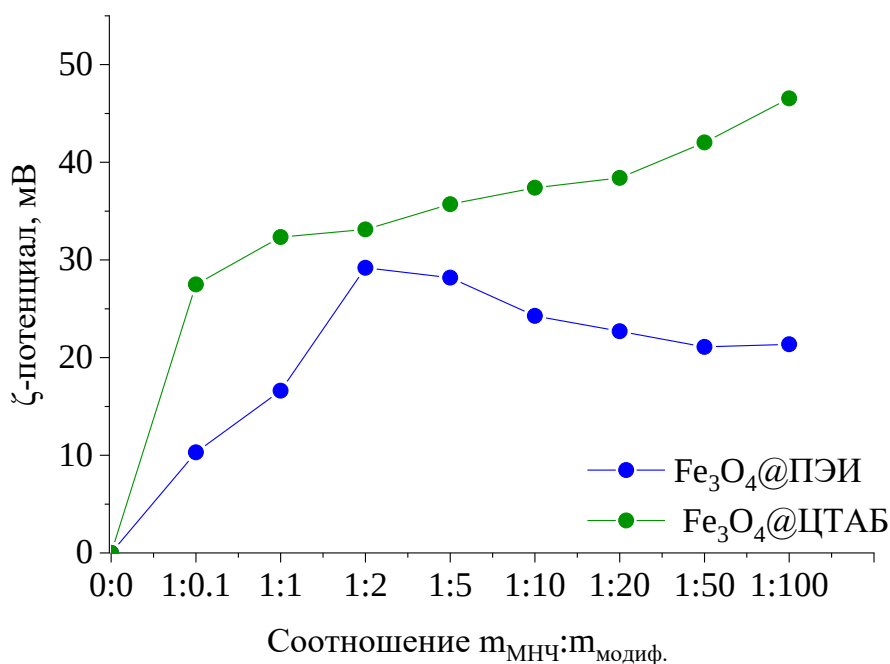


Рис. 3.21. Влияние концентрации модификатора на ζ -потенциал МНЧ

Для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ дзета-потенциал скачкообразно растёт, а после точки перегиба медленно увеличивается вследствие постепенного уплотнения двойного слоя молекул ЦТАБ на поверхности МНЧ.

Выводы по главе 3

Методом химического соосаждения из смешанного раствора солей железа (II) и (III) синтезированы МНЧ магнетита и изучены их физико-химические свойства.

Методом ПЭМ в вариантах обычного и высокого (HRTEM) разрешения получены данные о размере и форме МНЧ. Средний размер ядра магнетита, модифицированного ХТЗ, ПЭИ, ПАК и ЦТАБ, составил ~5 нм, а исходного 7.5 нм, частицы магнетита до и после модификации имели форму, близкую к сферической, достаточно однородны и агрегированы.

Методом динамического рассеивания света получены данные о распределении МНЧ по размерам, и найден их дзета-потенциал. Установлено, что ζ -потенциал исходных МНЧ в воде близок к нулю, а размер агрегированных частиц изменяется от 100 до 1000 нм.

Для подтверждения структурных параметров фаз оксида железа в сорбенте и состава материала получены рентгеновские дифрактограммы порошка и его ИК-спектр, которые согласуются между собой и подтверждают присутствие минеральной формы магнетита как в синтезированном образце, так и после модификации МНЧ.

Установлено, что модификация МНЧ магнетита хитозаном увеличивает ζ -потенциал в воде до 40.6 мВ, модификация ПЭИ до 28 мВ, ЦТАБ до 32 мВ, ПАК до -35 мВ и ДДС -31 мВ. Сорбция модификаторов на поверхности МНЧ подтверждена данными ИК-спектроскопии.

ГЛАВА 4. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНЧ МАГНЕТИТА

Наряду с исследованием модификации МНЧ полиэлектролитами, обеспечивающими повышение устойчивости их коллоидных растворов, одной из основных задач в работе являлось исследование сорбции и концентрирования анионных азокрасителей на модифицированных катионными полиэлектролитами (ПЭИ и ХТЗ) и катионным ПАВ ЦТАБ на наночастицах магнетита. Предварительно установлено, что сорбция красителей на непокрытых МНЧ магнетита протекает в узком диапазоне pH и степень извлечения их незначительна.

Для исследования сорбционных свойств синтезированных сорбентов в качестве аналитов выбрали 13 синтетических азокрасителей, формулы и основные характеристики которых приведены в таблице 2.2. Все они, кроме МК и МЖ, хорошо растворяются в воде и полярных водно-органических средах и не изменяют спектральные характеристики при стоянии их растворов на свету.

Из 13 красителей 9 содержат в молекуле сульфогруппу, которая диссоциирует с образованием аниона азосоединения при $\text{pH} > 1$. В связи с этим 9 азокрасителей имеют отрицательный заряд во всем интервале pH и способны электростатически взаимодействовать с катионным полиэлектролитом или катионным ПАВ, адсорбированными на поверхности наномангнетита. Эти 9 красителей позволяют оценить влияние на их сорбцию следующих факторов:

- числа сульфогрупп в молекуле;
- числа ароматических колец в молекуле;
- влияние OH-групп в молекуле.
- влияние природы реагента (природы заместителей).

Два других азосоединения МК и ФАДПА содержат карбоксильную группу, диссоциация которой позволит образовывать анионную форму только после pH 4-5. МК, кроме этого, содержит диметиламиногруппу и может существовать в

растворе в виде цвиттериона. Еще два азосоединения содержат в молекуле только аминогруппы, т.е. могут быть катионами только в кислой среде и незаряженными молекулами в нейтральной и щелочной средах.

Плотность катионного поверхностного заряда ХТЗ и, следовательно, дзета-потенциал МНЧ магнетита, вследствие присутствия в звене молекулы полиэлектролита двух первичных аминогрупп, будет зависеть от кислотности среды. Аминогруппы в хитозане имеют значение pK_b и изоэлектрической точки около 6.5, т.е. способны протонироваться в кислой и вблизи нейтральной средах. Уменьшение их основности по сравнению с алифатическими аминами связано с влиянием матрицы полимера и достаточно близким расположением друг к другу, приводящим к созданию электростатического потенциала, затрудняющего протонирование соседней аминогруппы. Протонированная форма ХТЗ позволяет ему адсорбироваться на поверхности отрицательно заряженных МНЧ, а не участвующие в связи с поверхностью группы NH_3^+ имеют возможность электростатически взаимодействовать с отрицательно заряженными во всей шкале рН сульфогруппами азокрасителей. В щелочной среде возможно взаимодействие с поверхностью МНЧ и азокрасителями за счет Н-связи с NH_2 и OH -группами ХТЗ и гидрофобных взаимодействий. Свободные аминогруппы в цепях хитозана могут образовывать сшитые полимерные сети с дикарбоновыми кислотами для улучшения механических свойств хитозана.

ПЭИ (рис. 2.1) содержит в звене полимера 11 атомов азота (4 первичных, 3 вторичных и 4 третичных), что в сумме значительно превышает число таких групп ХТЗ. Следовательно, его сорбция на МНЧ, положительный дзета-потенциал и сорбция красителей должны сохраняться в более широком интервале рН.

Особенностью ЦТАБ, содержащего четвертичный атом азота, является постоянный катионный заряд, который не зависит от величины рН раствора. Этот факт должен отражаться как на сорбции ЦТАБ, так и его взаимодействии с анионами красителей.

Предполагаемая схема взаимодействия анионных азокрасителей с поверхностью магнетита, модифицированного катионным полиэлектролитом, на примере ХТЗ представлена на рис. 4.1.

Последовательность действий при МТФЭ азокрасителей показана на рисунке 4.2.

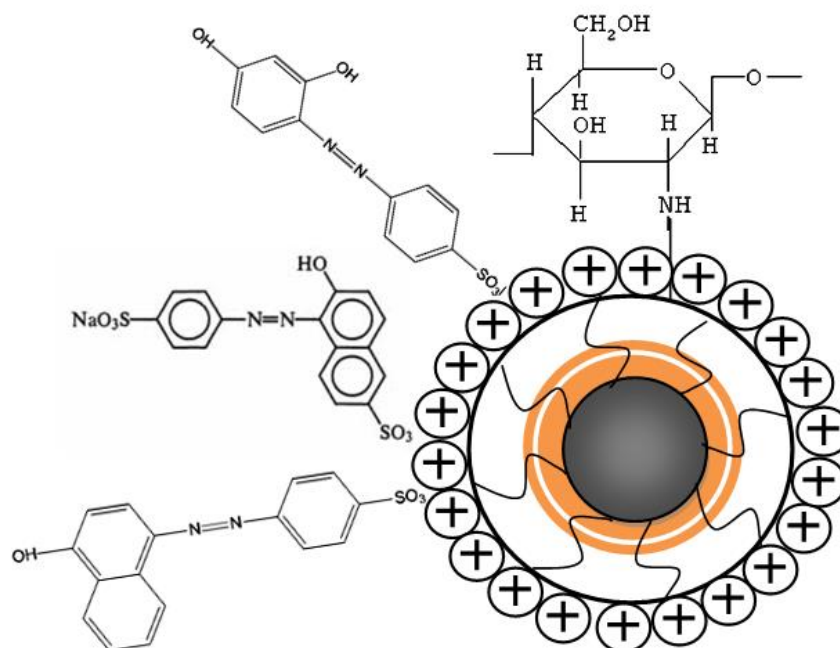


Рис. 4.1. Предполагаемая схема взаимодействия анионных азокрасителей с поверхностью магнетита, модифицированного ХТЗ

В данной главе будет рассмотрено влияние следующих экспериментальных факторов на дзета-потенциал, сорбцию и концентрирование азокрасителей:

- pH раствора;
- время экстракции;
- масса сорбента;
- исходная концентрация красителя;
- объем раствора, из которого проводят концентрирование.

4.1 Влияние pH среды на дзета-потенциал МНЧ

Влияние pH среды на ζ -потенциал изучали как на исходных, так и всех типах модифицированных МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ДДС}$. Величину pH варьировали в интервале 3 – 11 при постоянной массе сорбента 4.0 мг, температуре 25°C и времени контакта фаз 10 мин. Результаты исследований приведены на рисунке 4.3.

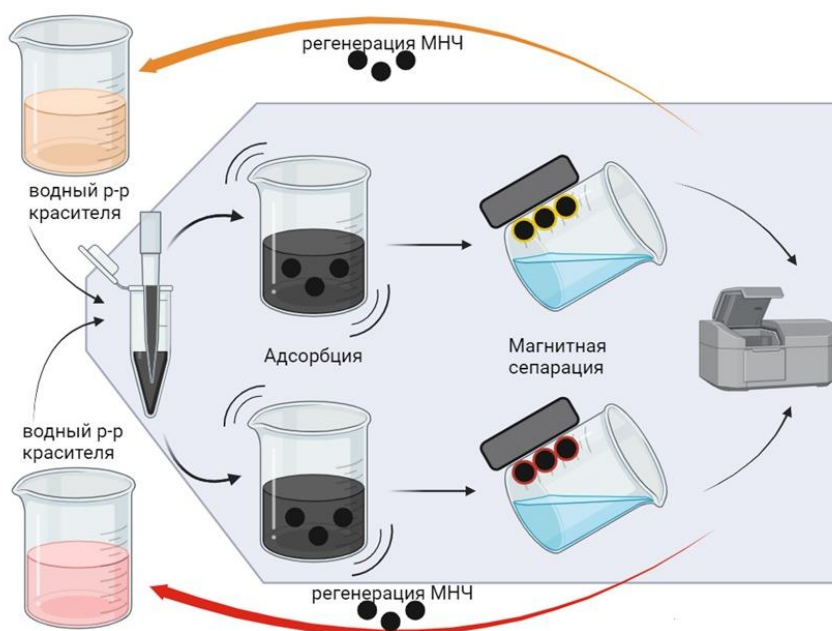


Рис. 4.2. Схема МТФЭ с применением модифицированных МНЧ магнетита

Анализ данных, приведенных на рисунке 4.3, показывает, что ζ -потенциал для МНЧ Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ имеет положительные значения в интервалах pH 3 – 6.3; 3 – 6.7; 3 – 6.8 и 3 – 10.7, соответственно, в которых интервал справа ограничивает значение величины изоэлектрической точки. Молекулы оксидов железа на поверхности МНЧ гидратированы, в результате чего она покрыта гидроксильными группами ($\sim\text{Fe}-\text{OH}$). В кислой среде часть OH-групп присоединяет протон и МНЧ приобретает положительный заряд ($\sim\text{Fe}-\text{OH}_2^+$), а в щелочной среде поверхность заряжена отрицательно ($\sim\text{Fe}-\text{O}^-$) (рис. 4.3).

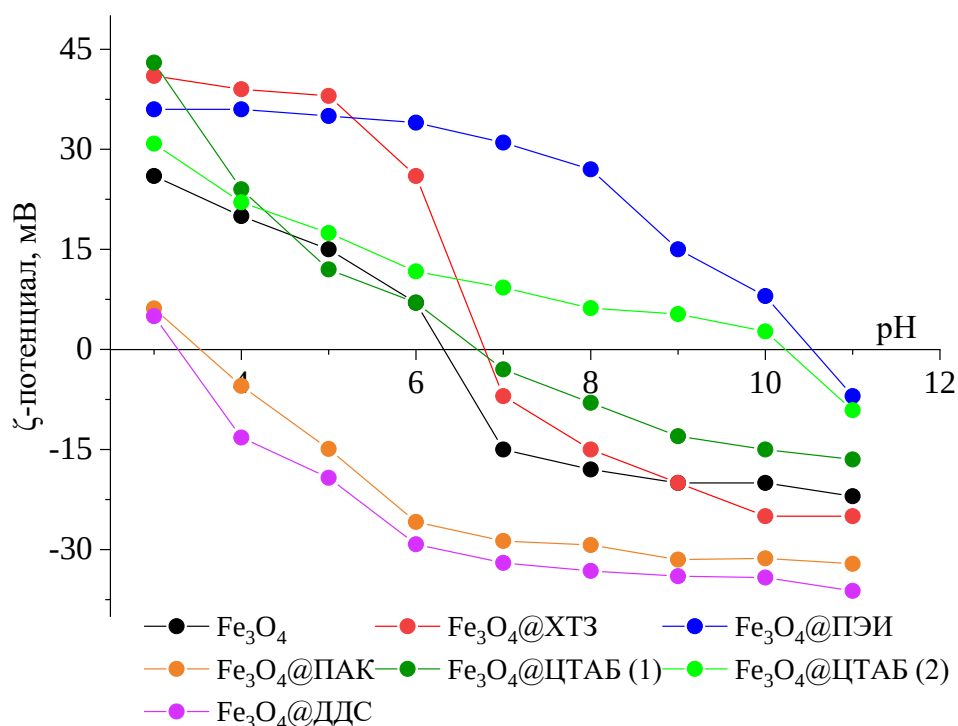


Рис. 4.3. Зависимость величины ζ -потенциала Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}(1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}(2)$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ДДС}$ от pH среды ($n=3$, $P=0.95$, 298K)

Видно, что модификация МНЧ молекулами ХТЗ в интервале pH 3-5 увеличивает значение положительного ζ -потенциала в 1.5 – 2 раза и стабилизирует его величину, однако положение изоэлектрической точки сдвигается в область большего значения pH всего на 0.5 единицы pH, которая практически совпадает с pH изоэлектрической точки самого ХТЗ.

Более радикальное влияние на ζ -потенциал оказывает модификация ПЭИ, при которой значение положительного потенциала наночастиц на 5-6 мВ меньше, чем с ХТЗ, но интервал высоких положительных значений (+30) на 2.5 ед. шире, чем с ХТЗ (pH 3 – 8 с ПЭИ и 3-5.5 с ХТЗ). Таким образом, модификация ПЭИ расширяет интервал pH, в котором электростатические взаимодействия могут играть определяющую роль при сорбции анионов красителей.

Образец $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ демонстрирует высокую стабильность и положительные значения в очень узком (3-4) диапазоне pH и изоэлектрическая точка лежит при pH 6.7 – 6.8 как и у $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, однако увеличение

концентрации ЦТАБ при модификации МНЧ сдвигает изоэлектрическую точку до рН 10. Модификация анионным полиэлектролитом - ПАК приводит к сильному сдвигу значения изоэлектрической точки частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ и Fe_3O_4 в сторону низких значений рН (до значения 3.5), а также оказывает влияние на поверхностный заряд частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$. ПАК представляет собой водорастворимый полимер с хорошей биосовместимостью, низким значением рКа (4.06) и множеством функциональных карбоксильных групп ($-\text{COOH}$), что обеспечивает высокую коллоидную стабильность за счет электростатических, водородных связей или гидрофобных взаимодействий между полимерными звеньями, изменяющими их конформацию в растворе [191]. При сорбции на магнетите возможно, образование различных комплексов с ионами Fe, закрепляющих молекулы ПАК на поверхности МНЧ. При рН 11 ζ -потенциал равен -36 ± 2 мВ, а поверхность частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ имеет высокую плотность некоординированных карбоксилатных групп с отрицательным зарядом. По мере снижения значения рН с 11 до 5 наблюдается уменьшение суммарного отрицательного заряда наночастиц. Когда значение рН снижается с 5 до 3, поверхностный отрицательный заряд еще больше уменьшается. Поверхностные заряды наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ отрицательны при $\text{pH} \geq 3$. При рН 3 поверхность магнетита, модифицированных ПАК, положительна, так как карбоксильные группы не диссоциированы.

Видно, что модификация приводит к сдвигу изоэлектрической точки с 6.2 [197] до 7.0 у хитозана, с 6.2 до 10.7 у полиэтиленимина, с 6.2 до 10.2 у цетилтриметиламмония бромиде при $C_{\text{ЦТАБ}} 1.6\text{М}$ модифицирующем растворе. и с 6.2 до 3.5 у ПАК и 3.2 у ДДС. Следовательно, тип используемого модификатора и рН раствора влияют на положение изоэлектрической точки магнетита, знак и значение величин ζ -потенциала МНЧ, а значит и сорбцию красителей. Таким образом, варьируя указанные факторы можно получать модифицированные МНЧ с необходимыми свойствами.

4.2 Влияние pH на спектры поглощения азокрасителей

Для выбора длины волны при построении градуировочных графиков регистрировали спектры поглощения водных растворов красителей в ацетатно-аммиачных буферных растворах в диапазоне pH 3 – 11. Результаты исследований представлены на рисунках 4.4.-4.5, а также рисунках 1 и 2 приложения.

Хромофорные свойства молекул азокрасителей обусловлены сопряженной хромофорной π -системой, в которую входят ароматические кольца и азогруппа, а также ауксохромных электронодонорных ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) и электроноакцепторных ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, Br , $-\text{SO}_3^-$) группы. Азосоединения интенсивно поглощают УФ- и видимой области спектра в результате высокоинтенсивных $\pi-\pi$ и малоинтенсивных $n-\pi$ -переходов. Электронные спектры поглощения синтетических азокрасителей E102, E110, E122, E124, E129, E151 и МО, МК, МЖ, ХИ, ФАДПА в интервале pH 3 – 11 представлены на рисунках 4.4 и 4.5.

Изменения в спектрах, согласно литературным данным, связаны с протекающими параллельно процессами таутомерии (рис. 4.6), диссоциации кислотных и протонизации основных групп в молекулах азосоединений. На основании проведенных исследований нами найдены длины волн максимумов спектров при которых строили градуировочные графики для определения красителей по их остаточной концентрации в растворе (табл. 4.1).

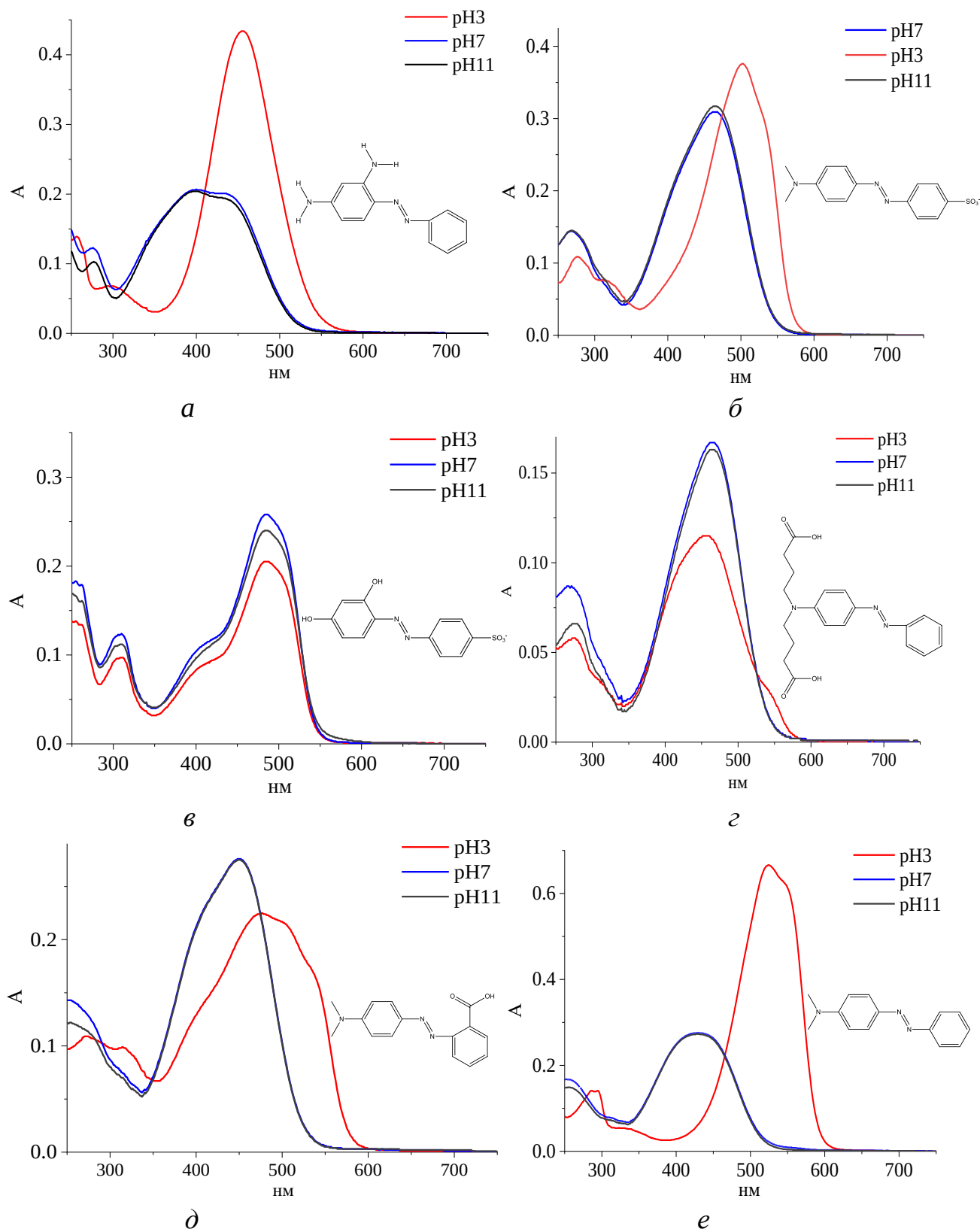


Рис. 4.4. Электронные спектры поглощения азокрасителей
 XI (*a*) и МО (*б*), Тр-0 (*в*), ФАДПА (*г*) в водном растворе;
 МК (*д*) и МЖ (*е*) в спиртовом растворе при разных pH
 ($C_{\text{крас.}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V = 4 \text{ мл}$, $l = 10 \text{ мм}$, 298 K)

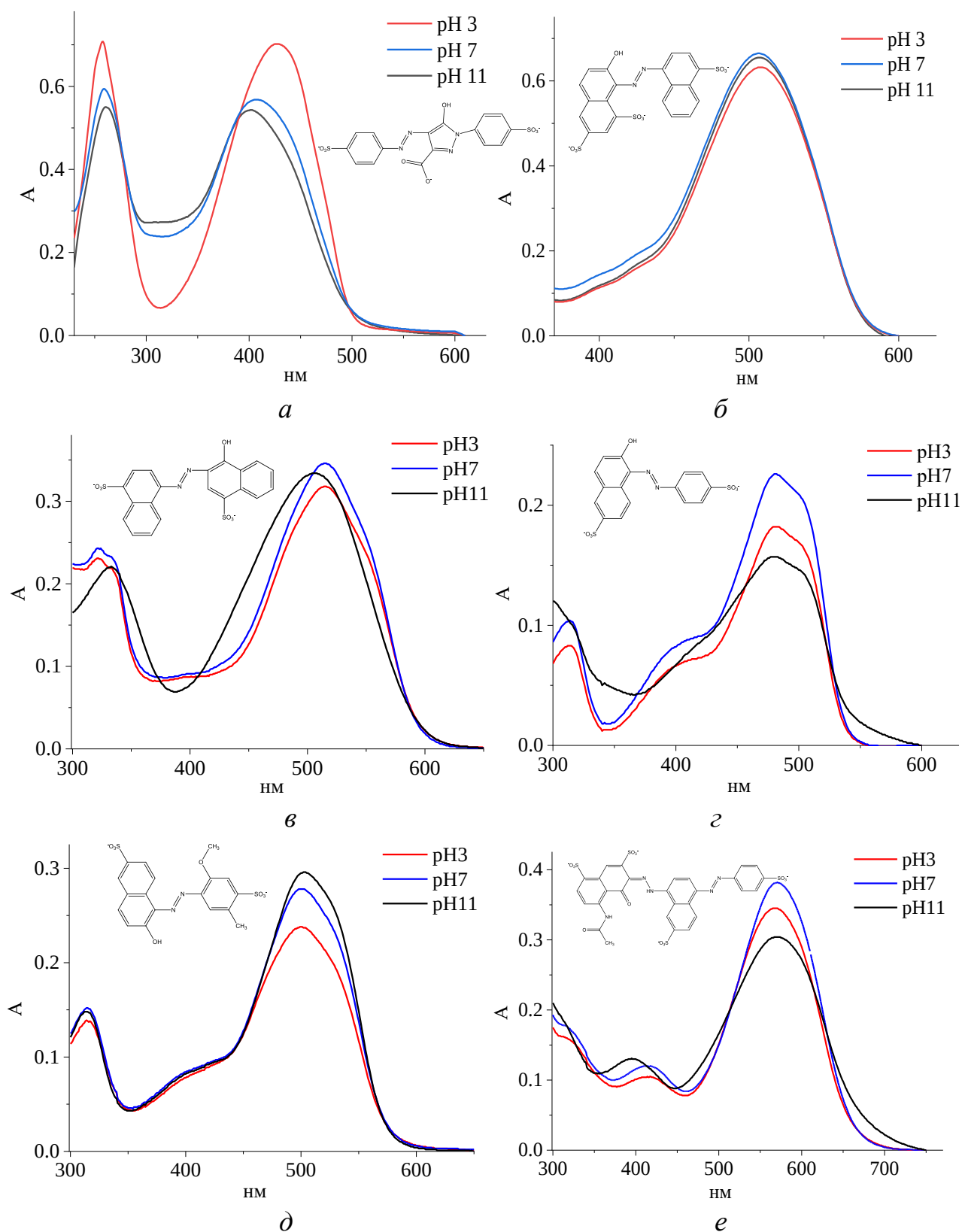


Рис. 4.5. Электронные спектры поглощения азокрасителей
E102 (*a*), E124 (*б*), E122 (*в*), E110 (*г*), E129 (*д*), E151 (*е*)
в водном растворе при разных pH ($C_{\text{крас.}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $V = 4 \text{ мл}$, $l = 10 \text{ мм}$, 298 К)

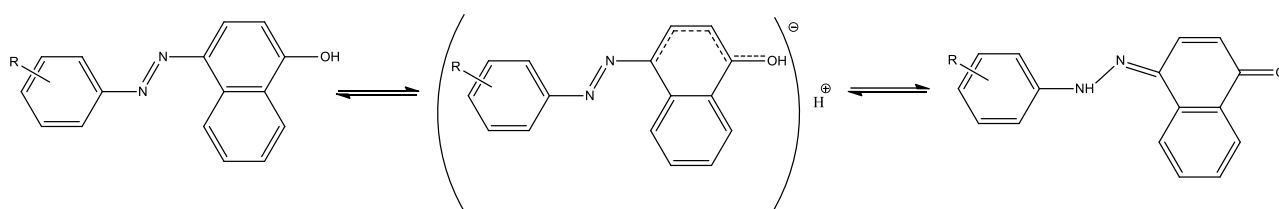


Рис. 4.6. Схема прототропного таутомерного равновесия в растворах азосоединений

Таблица 4.1 Длины волн максимумов спектров поглощения азокрасителей

	<i>E102</i>	<i>E110</i>	<i>E122</i>	<i>E124</i>	<i>E129</i>	<i>E151</i>
λ , нм	427	484	513	507	504	571
	399	444	504	504	504	568
	(0.1M NaOH)	(0.1M NaOH)	(0.1M NaOH)	(0.1M NaOH)	(0.1M NaOH)	(0.1M NaOH)
	<i>МО</i>	<i>МК</i>	<i>МЖ</i>	<i>ХИ</i>	<i>ФАДПА</i>	
λ , нм	502 pH3 464pH10	521 pH5 427 pH11	450 pH7,10,11	456 pH3 400 pH8	464 pH5 467 pH9	
	426 (АЦН)	493 (АЦН)	413 (АЦН)	437 (АЦН)	431 (АЦН)	

4.3 Взаимодействие азокрасителей с полиэлектролитами

Для оценки возможного влияния полимера на результаты определения проводили дополнительные спектральные исследования, в ходе которых сравнивали характеристические спектры поглощения красителей в водном растворе в отсутствие и в присутствии в растворе ПЭИ, ХТЗ и ЦТАБ. Результаты исследований представлены на рисунках 4.7 и 4.8.

Анализ данных, представленных на рисунках, показывает, что в присутствии полимера происходит либо небольшое батохромное смещение длины волны максимума спектра, либо изменение интенсивности поглощения света, либо изменение его формы (полуширины), которые вызваны взаимодействием красителей с ХТЗ и ПЭИ (рис. 4.7) в растворе.

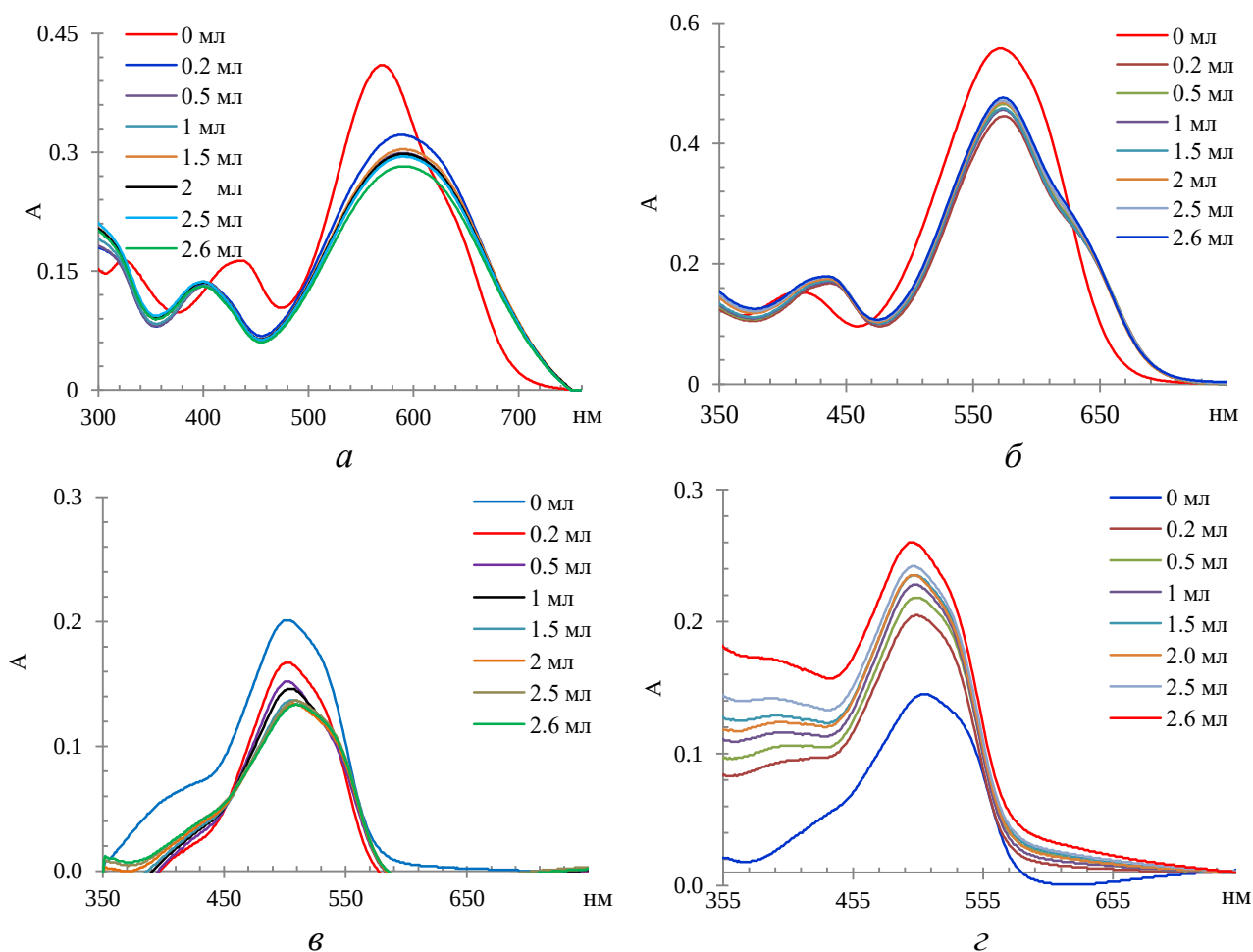
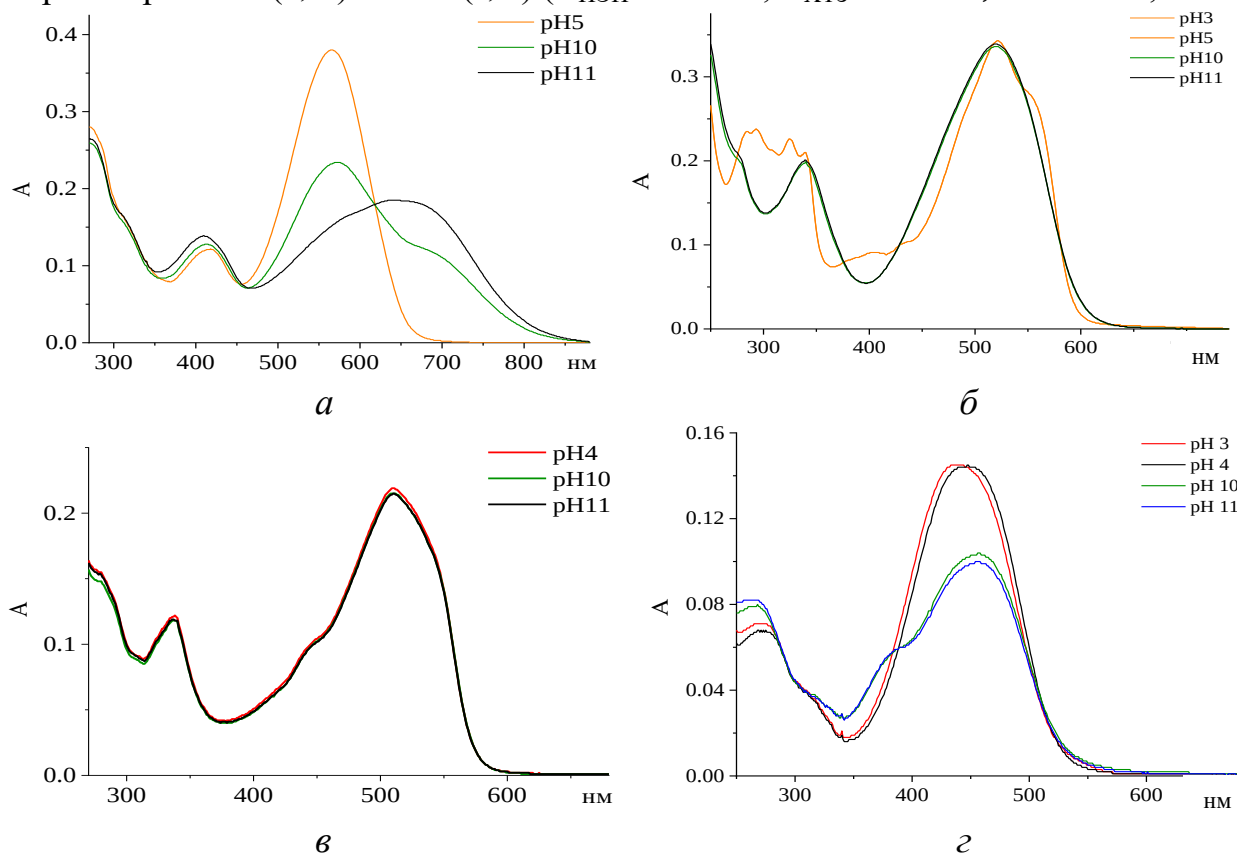


Рис. 4.7. Электронные спектры поглощения E151 и E129 ($C_{\text{крас.}} \cdot 10^{-5} \text{ M}$) в водном растворе ПЭИ (а, б) и ХТЗ (в, г) ($C_{\text{ПЭИ}} = 0.59 \text{ M}$, $C_{\text{ХТЗ}} = 0.16 \text{ M}$, $l = 10 \text{ mm}$, 298K)



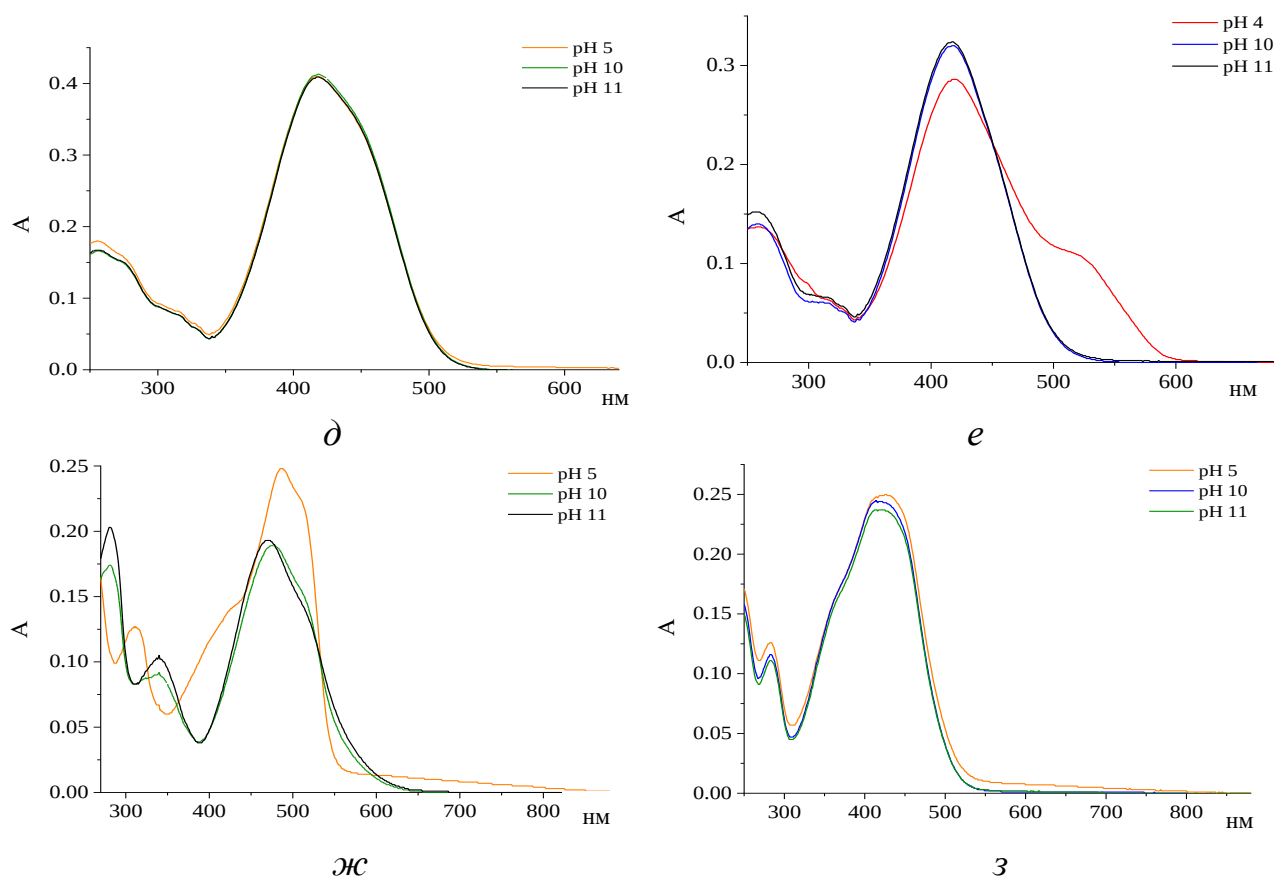


Рис.4.8. Электронные спектры поглощения азокрасителей E151 (*a*), E122 (*б*), E124 (*в*), ФАДПА (*г*), МЖ (*д*), МК (*е*), Тр-0 (*ж*), ХИ (*з*) в водном растворе ЦТАБ ($C_{\text{ЦТАБ}}=4.8 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $l = 10 \text{ mm}$, 298K)

4.4 Влияние структурных факторов на степень извлечения азокрасителей

4.4.1 Влияние природы заместителей

Влияние природы заместителей в структуре азокрасителей оценивали на примере МЖ, МО, ТР-0 и E102 (рис.4.9), сорбируемых на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$.

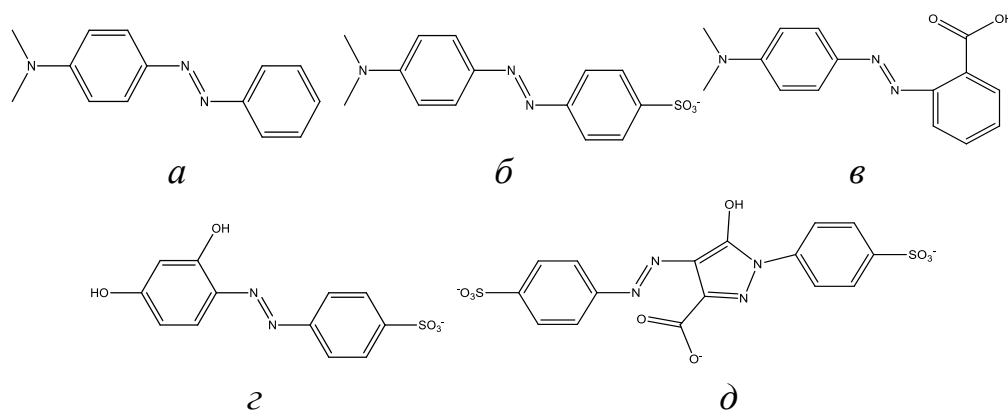


Рис. 4.9. Структурные формулы азокрасителей МЖ (*a*), МО (*б*), Тр-0 (*в*) и E102 (*г*)

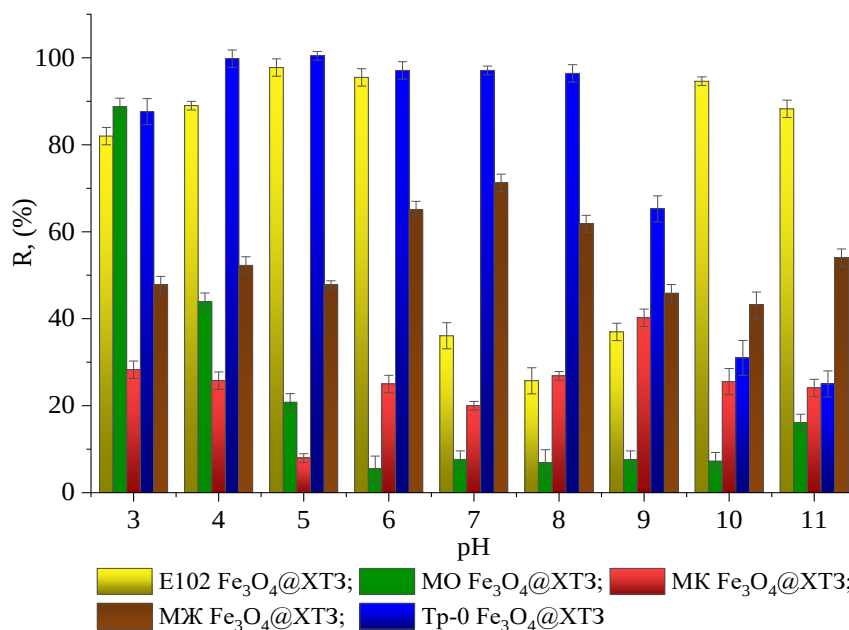


Рис.4.10. Влияние заместителей азокрасителей на степень извлечения МЖ (а), МО (б), Tr-0 (в) и E102 (г) на Fe₃O₄@XT3 pH 3-11, m =4.5мг

В этом ряду МЖ содержит только заместитель основного характера ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), в структуре МК добавляется кислотная группа $-\text{COOH}$, в структуре МО вместо $-\text{COOH}$ добавляется $-\text{SO}_3^-$, у Tr-0 основная группа вообще отсутствует, но появляются группы $-\text{OH}$, диссоциирующие при pH более 10 (рис. 4.4 д), а в структуре E102 есть сульфо- и карбоксигруппы. Из рисунка видно, что на Fe₃O₄@XT3 МЖ сорбируется плохо (от 47% при pH 3 до 70% при pH 7). Причиной может быть полное отсутствие возможности электростатического связывания с одноименно заряженным модификатором и участие в связывание в кислой области только гидрофобных взаимодействий по незамещенному бензольному кольцу красителя. Небольшое увеличение сорбируемости при pH 6 – 8 связанное с депротонизацией диметиламиногруппы (рис. 4.4 е) можно объяснить добавлением гидрофобных взаимодействий с другим бензольным кольцом и включением Н-связи OH-групп XT3 с азотом группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Сорбция МК, в состав которого добавлена $-\text{COOH}$ группа, вообще практически не происходит (не более 20%); так как в кислой среде

положительный заряд молекулы сохраняется почти до pH 6 (рис. 4.4 д), а при диссоциации COOH-группы мешают стерические факторы.

Метилоранж, сульфогруппа которого находится в *пара*-положении к азогруппе, хорошо сорбируется только при pH 3 (около 90%), но уже при pH 4 степень извлечения уменьшается в 2 раза. Это коррелирует с изменением кислотно-основных свойств МО (рис. 4.4 б), так как протонизация $-N(CH_3)_2$ группы после pH 4 исчезает. Ситуация была не совсем понятна, однако изучение кинетики сорбции показало, что степень извлечения МО можно повысить до 95% увеличив массу сорбента и время сорбции.

Совершенно другая ситуация с сорбцией наблюдается для Тр-0 и Е102, в молекулах которых нет основной группы, а присутствуют только кислотные заместители. Степень извлечения Тр-0 при pH 3 более 85%, а при pH 4 – 8 более 95%. При pH от 9 до 11 степень извлечения уменьшается от 70 до 30%, что может быть связано в первую очередь с диссоциацией OH-группы в *пара*-положении к азогруппе, изменении ориентации молекулы по отношению к полимеру и уменьшению локальности взаимодействия.

Сильное влияние природы заместителей видно также на примере Е102 (рис. 4.5 а), в молекуле которого, кроме сульфогруппы, присутствует карбоксильная группа. Высокая степень извлечения красителя (90 – 98 %) проявляется в интервале pH 4 – 6, затем в интервале pH 7 – 9 она резко уменьшается до 20 – 30 %, а при pH 10 – 11 снова резко увеличивается до 85 – 90 %. Резкий спад извлечения при pH 7 – 9 может быть связан с образованием трёхзарядного аниона красителя, в данном случае появлением отрицательного заряда в середине молекулы, ухудшающего локальность электростатического взаимодействия с катионным центром ХТЗ. Прослеживается аналогия с жидкость-жидкостной экстракцией ионных ассоциатов, когда однозарядные анионы красителей экстрагируются лучше многозарядных [198].

4.4.2 Влияние числа гидроксильных групп

Сорбция на ХТЗ

В зависимости от положения в молекуле красителя (*о*-, *м*-, или *п*-) по отношению к азогруппе и присутствия электроноакцепторных (ЭА) или электронодонорных (ЭД) заместителей ОН-группа может диссоциировать в широком интервале рН от 5 до 11. Таким образом, к отрицательному заряду диссоциированной сульфогруппы может добавиться еще один отрицательный заряд, а также измениться конформация молекулы красителя. Оба фактора могут влиять на степень его извлечения. Модельные азокрасители, выбранные нами для выявления влияния ОН-группы, представлены на (рис. 4.11). Число сульфогрупп в них одинаково, но отличается число ароматических колец.

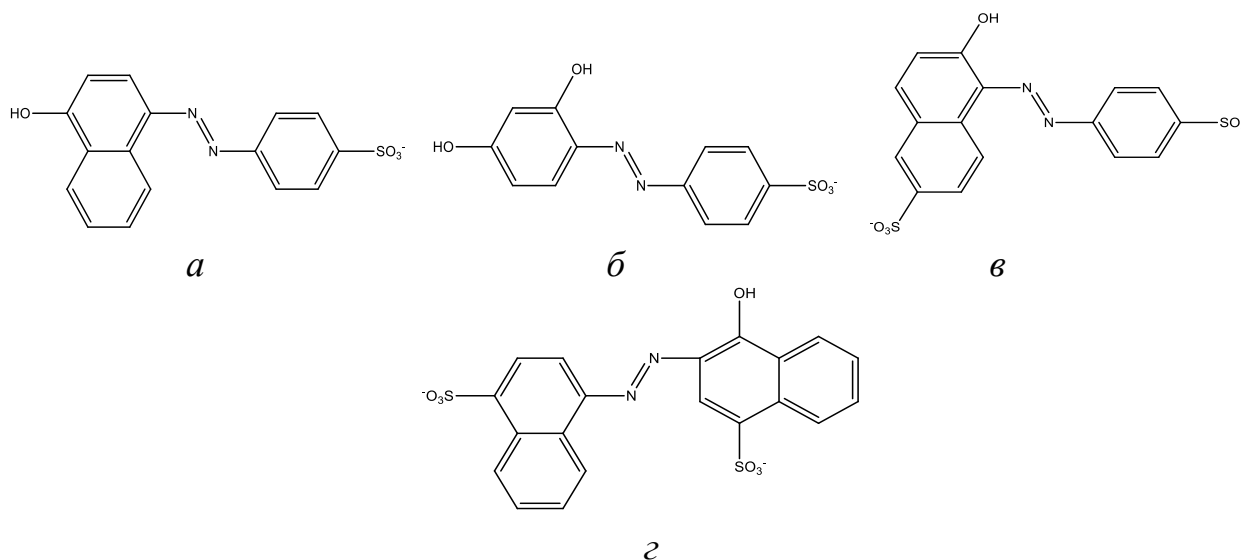


Рис. 4.11. Структурные формулы азокрасителей Тр-000 (*a*), Тр-0 (*б*), E110 (*в*) и E122 (*з*)

Из анализа рис. 4.12 видно, что степень извлечения для азокрасителей E110, Тр-0, Тр-000, E122 на Fe₃O₄@ХТЗ с увеличением рН изменяется не одинаково. Наибольшее извлечение аналита наблюдается в кислой и слабокислой области в интервалах рН 3–6 для E110, рН 3–8 для Тр-0, рН 3–5 для Тр-000, рН 7–8 для E122, в основном в условиях существования однозарядного аниона за счет диссоциации сульфогруппы. Резкое уменьшение степени извлечения, связанное с диссоциацией ОН-группы, в щелочной

области наблюдается для азокрасителей: Тр-000 (после рН 8) и Е110 (после рН 6) с 99,9% до 5-10% (рН 9-11) и с 97% до 12-18% (рН 10-11).

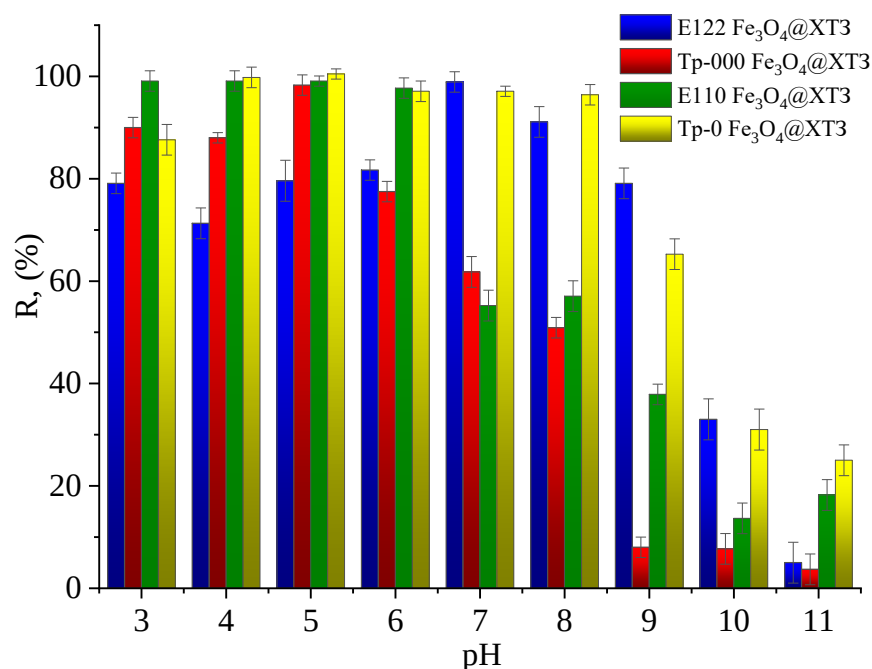


Рис. 4.12. Влияние ОН группы в структуре моноазокрасителей на степень извлечения ТР-000 (а), ТР-0 (б), Е110 (в) и Е122 (г)

Сорбция в кислой области вызвана электростатическим взаимодействием сульфогруппы с протонированными аминогруппами ХТЗ на поверхности модифицированных МНЧ. Таким образом, диссоциация гидроксильной группы ухудшает сорбцию, например рК Тр-000 равна 8.2 и, начиная с рН 7 при диссоциации всего около 10% ОН-групп, степень извлечения уменьшается до 60%. У Тр-0 и у Е122 ОН-группа находится в орто-положении к азогруппе и связана с азотом азогруппы в квазиароматический цикл, поэтому её рК смещается в область рН 10–11 и красители хорошо сорбируются до рН 8–9.

Таким образом, наличие недиссоциированных ОН-групп способствует расширению интервала рН сорбции, а их диссоциация уменьшает степень извлечения красителя хитозаном, взаимодействие с которым в кислой среде может быть электростатическим, а в нейтральной и щелочной средах за счет Н-связи и гидрофобных взаимодействий.

Сорбция на ПЭИ

ПЭИ имеет больше возможностей для взаимодействия с красителями, так как имеет в одном полимерном звене 11 атомов азота способных как протонироваться во всей шкале pH, так и образовывать Н-связи с сорбатом. Модельные азокрасители, выбранные нами для выявления влияния ОН-группы, представлены на (рис. 4.13).

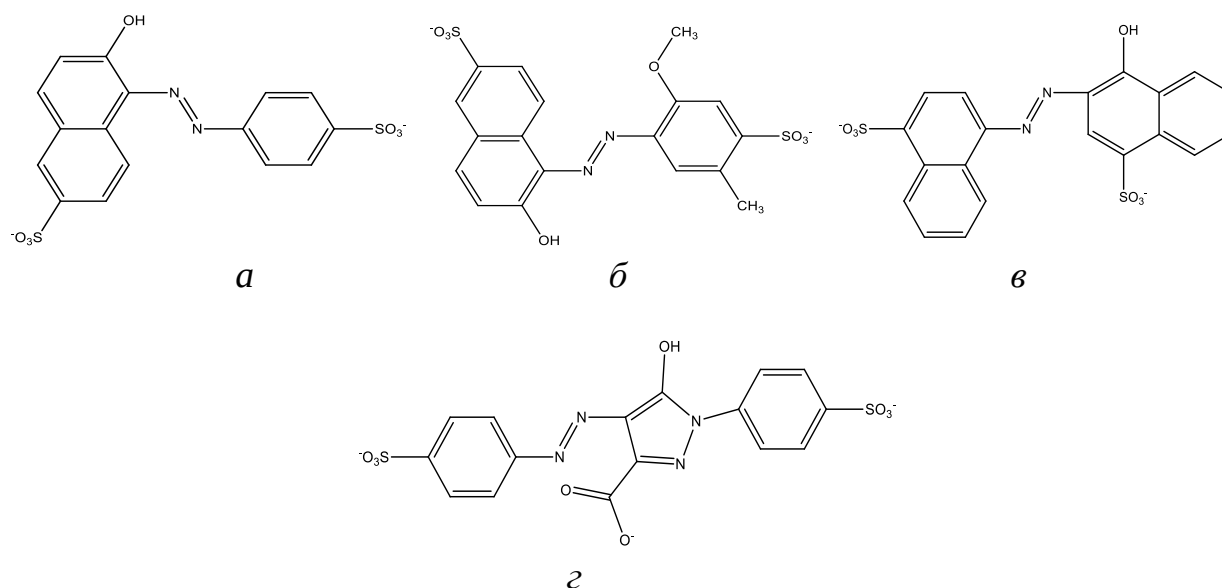


Рис. 4.13. Структурные формулы азокрасителей E110 (a), E129 (б), E122 (в) и E102 (г)

Сравнение рис. 4.14 показывает, что сорбция E102 протекает по-разному на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (в интервале pH 7–9 резко ухудшается, а при pH 10–11 резко возрастет), а на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ степень извлечения 97–100% в широком интервале pH 5–11. В более широком интервале pH, смещенном в щелочную область, извлекаются сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ E122 (pH 5–10) и E129 (pH 6–10). Диссоциации их ОН-групп препятствует Н-связь с атомом азота азогруппы. Возможно, в связывании этих красителей участвует и гидрофобное взаимодействие.

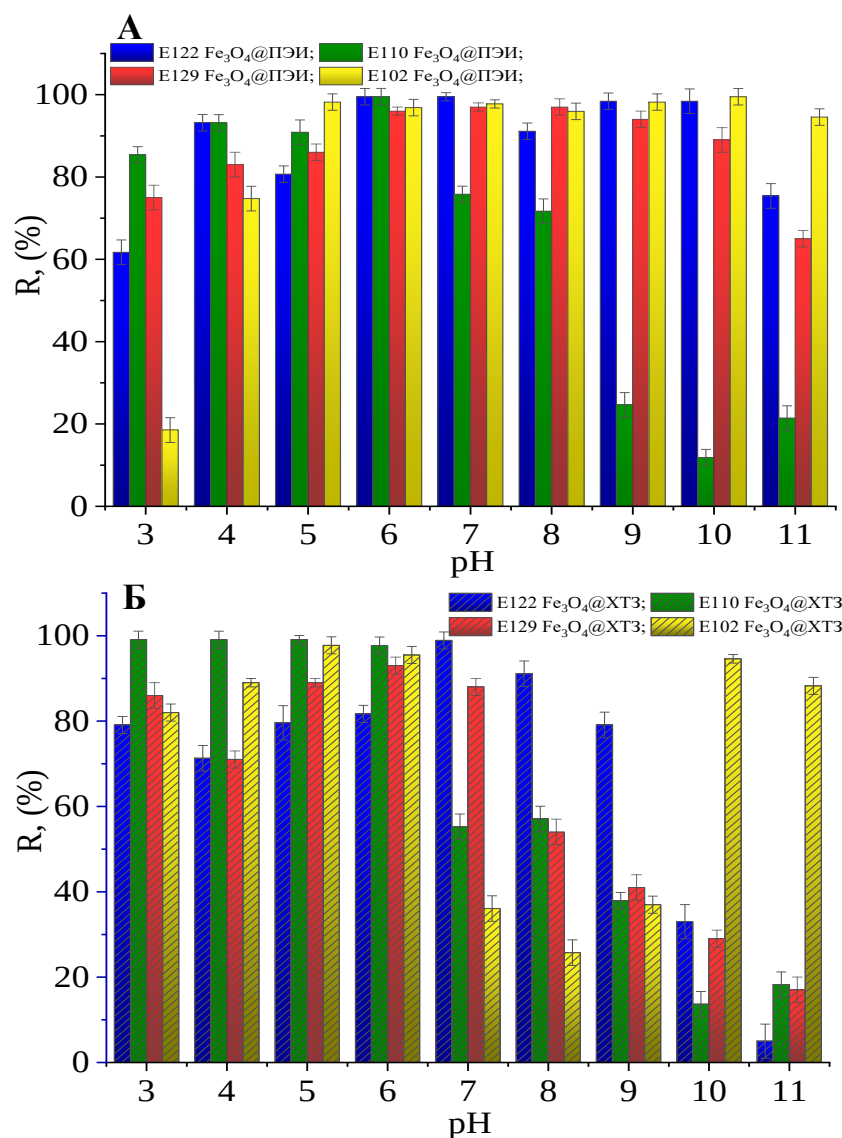


Рис. 4.14. Влияние ОН группы на степень извлечения E110 (а), E129 (б), E122 (в) и E102 (г) на сорбцию на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (А) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$ (Б)

4.4.3 Влияние числа ароматических циклов

Влияние гидрофобного фактора оценивали сравнением азокрасителей с 3, 4 и 5-ю бензольными кольцами, которые содержали по одной ОН-группе в *о*-положении к азогруппе (т.е. не диссоциировали до pH10) и по 2 (E110 и E122) или 4 сульфогруппы (E151) (рис. 4.15).

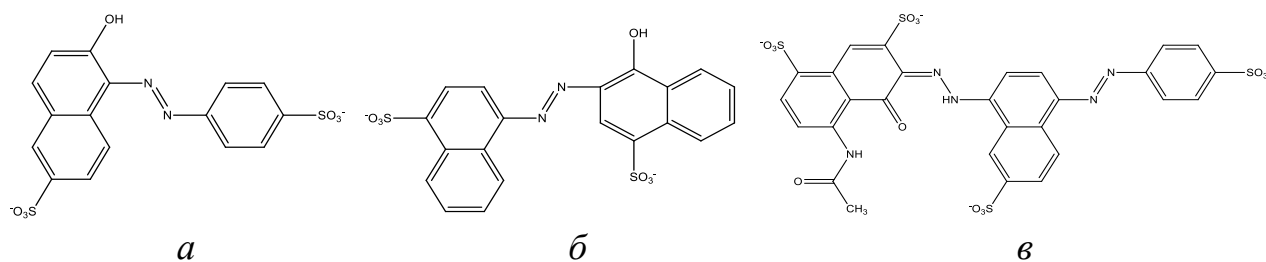


Рис. 4.15. Структурные формулы азокрасителей E110 (а), E122 (б) и E151 (в)

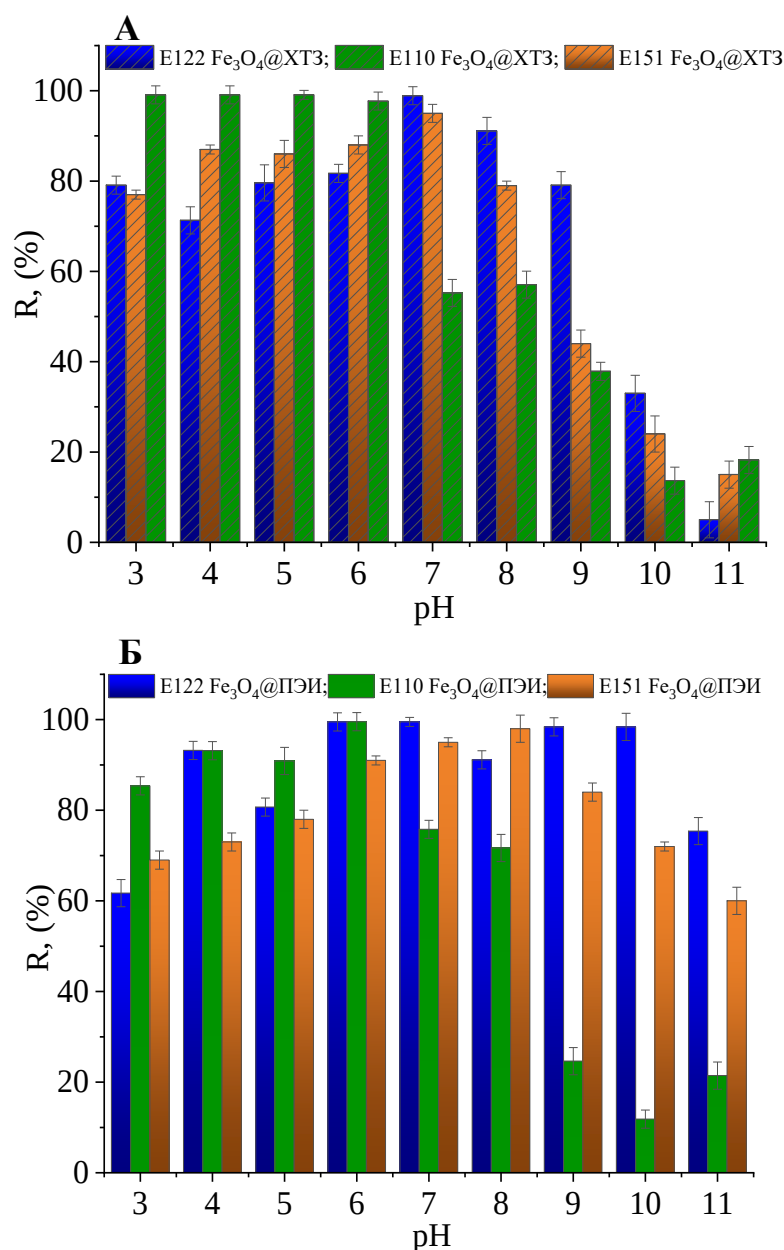


Рис. 4.16. Влияние числа ароматических циклов на степень извлечения E110 (а), E122 (б) и E151 (в) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (А) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (Б)

Анализ данных рис. 4.16 показывает что, влияние числа ароматических колец на примере сравнения E110 и E122 наиболее явно прослеживается в случае сорбента, модифицированного ПЭИ: чем больше таких колец, тем выше степень извлечения и тем дальше интервал pH взаимодействия смещен в щелочную область. Этот факт подтверждает и сорбция бисазосоединения E151, имеющего в молекуле 5 ароматических колец, степень извлечения которого превышает 90% в интервале pH 6–9. При сорбции на хитозане описанная тенденция в целом сохраняется, однако только до pH 9, однако в кислой

области лучше извлекается E110. Эти наблюдения согласуются с интервалом рН положительного значения дзета-потенциала сорбентов (см. рис. 4.3) и возможностью образования значительно большего числа Н-связей модификатором ПЭИ. Таким образом, если общая тенденция влияния числа ароматических колец одинакова и связана с уменьшением взаимодействия в щелочной среде для обоих модификаторов, то интенсивность такого взаимодействия значительно больше для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, в связи с увеличением числа активных центров способных взаимодействовать электростатически или за счет Н-связей с молекулами синтетических азокрасителей.

4.4.4 Влияние числа сульфогрупп

Влияние данного фактора прослеживали как на примере модификации МНЧ полиэлектролитами, так и индивидуальными молекулами катионного ПАВ ЦТАБ на примере трех пищевых азокрасителей, содержащих 4 и 5 ароматических колец и 2, 3 и 4 сульфогруппы (рис. 4.17).

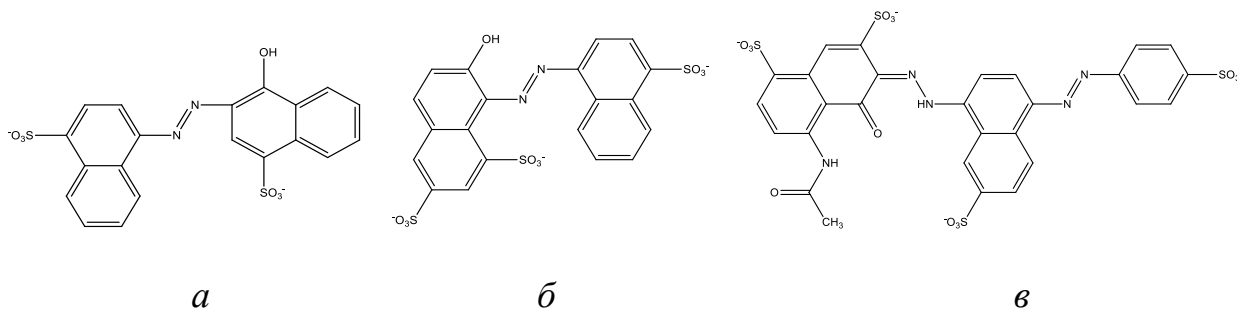


Рис. 4.17. Структурные формулы азокрасителей E122 (а), E124 (б) и E151 (в)

Из сравнения представленных результатов видно, что сорбция всех трёх красителей на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ протекает аномально: в кислой среде, несмотря на катионный заряд МНЧ, она либо отсутствует (E151), либо заметна только при рН 3, а к рН 5 падает почти до нуля.

Сравнение с рис. 4.3 показывает, что в такой же последовательности уменьшается дзета-потенциал наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$. Полное отсутствие сорбции E151 можно объяснить невозможностью локального взаимодействия одного катионного центра ЦТАБ на МНЧ с многозарядным анионом красителя.

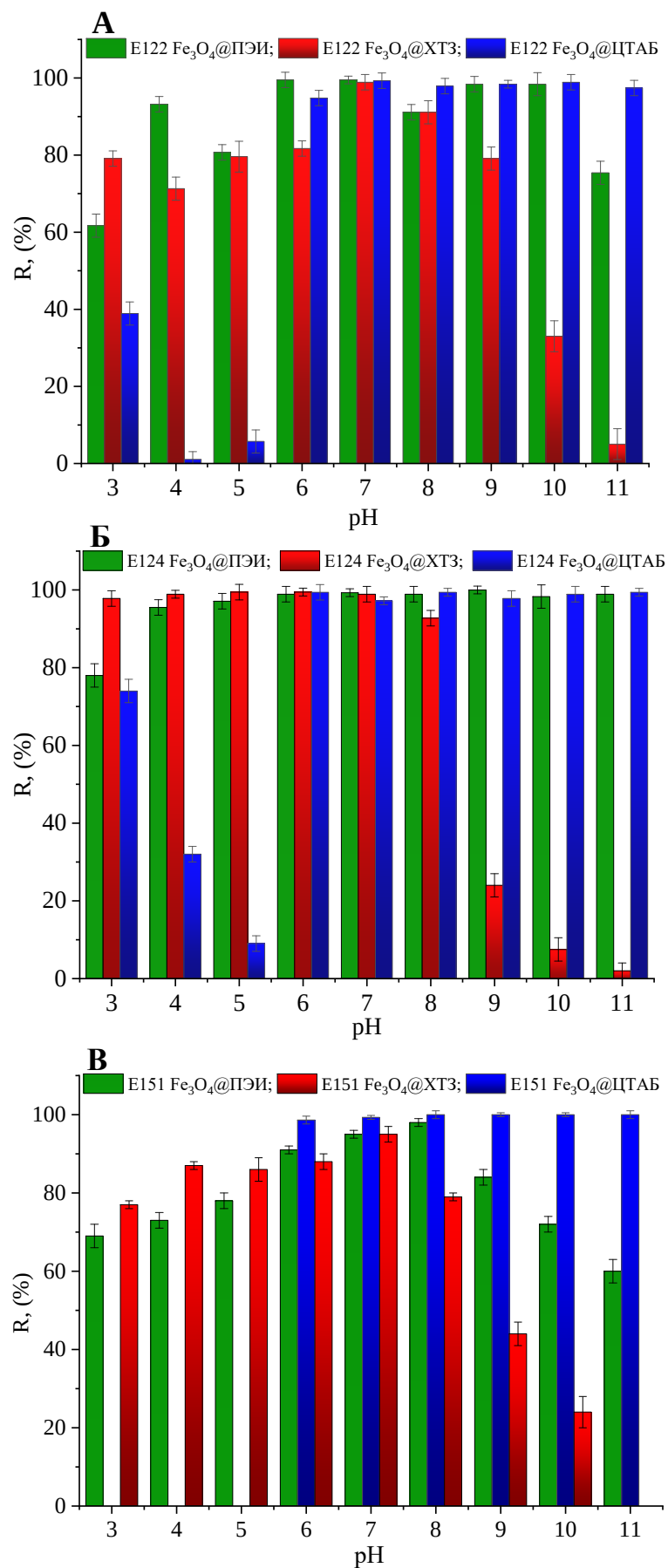


Рис. 4.18. Влияние числа сульфогрупп в структуре азокрасителей на степень извлечения E122 (А), E124 (Б) и E151 (В)

В то же время в интервале рН 6-11, когда дзета-потенциал МНЧ становится отрицательным, степень извлечения всех трёх красителей близка к 100%. Сопоставление этих двух фактов (рис. 4.3 и 4.12) позволяет предположить, что после рН 6 ЦТАБ десорбируется в раствор, образует в нём нейтральный гидрофобный ионный ассоциат за счет блокирования сульфогрупп, который и адсорбируется на МНЧ при рН 6-11. Следует отметить, что спектр Е124 не изменяется в интервале рН 3-11, значит его ОН-группа не диссоциирует (рис. 4.5 б). Поэтому краситель образует ионный ассоциат только по сульфогруппам реагента, расположенным на противоположных концах его молекулы, и спектр тоже не изменяется в присутствии ЦТАБ (рис. 4.8 в). Практически такая же картина наблюдается и для Е122 (рис. 4.5 в и рис. 4.8 в).

Другой характер сорбции наблюдается на МНЧ, модифицированных полиэлектролитами. Наибольшую степень извлечения на МНЧ@ПЭИ в самом широком интервале рН 4-11 имеет Е124, в составе которого 3 сульфогруппы. В несколько меньшей степени (рН 4-10) извлекается Е122, который близок по структуре Е124, но содержит только 2 сульфогруппы. Краситель Е151, как и в случае с ЦТАБ, хуже извлекается наночастицами МНЧ@ПЭИ.

Такая же закономерность извлечения характерна и для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ с той лишь разницей, что степень извлечения резко падает после рН 8, когда исчезает положительный дзета-потенциал на поверхности МНЧ.

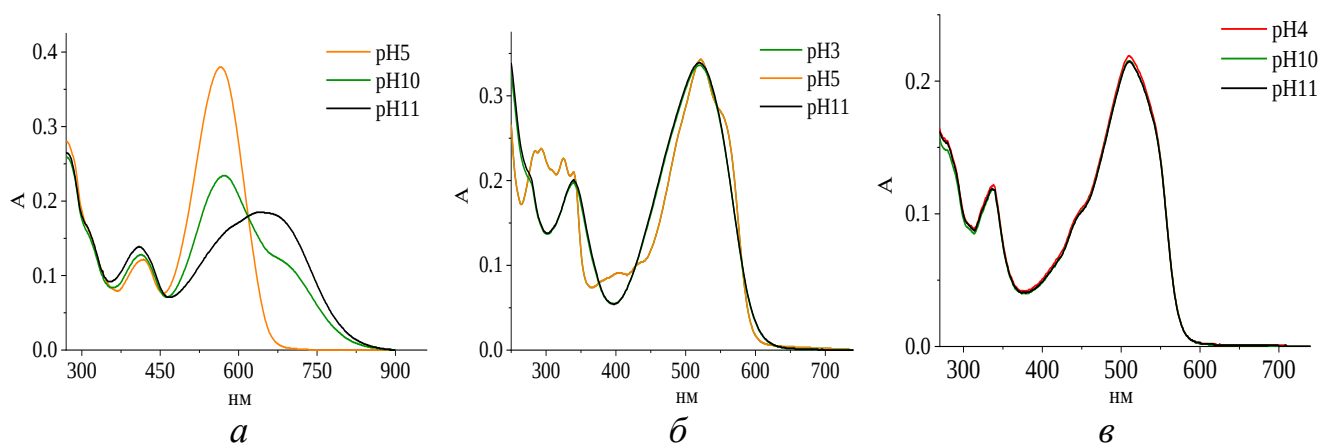


Рис. 4.19. Электронные спектры поглощения азокрасителей Е151 (а), Е122 (б) и Е124 (в) с $C_{\text{крас.}} = 10^{-5}$ М и водном растворе ЦТАБ ($C_{\text{ЦТАБ}} = 4.8 \cdot 10^{-3}$ М) при различных рН: $l = 10$ мм, 298 К

4.4.5. Влияние природы модификатора

В предыдущих параграфах природа модификатора играла важную роль при оценке влияния ОН-, сульфогрупп и числа ароматических колец в молекулах кислотных азокрасителей. В данном параграфе рассмотрим влияние природы модификатора на примере основных азокрасителей (МЖ, ХИ), в том числе имеющих в своей структуре кислотные карбоксильные группы (ФАДПА), (рис. 4.20).

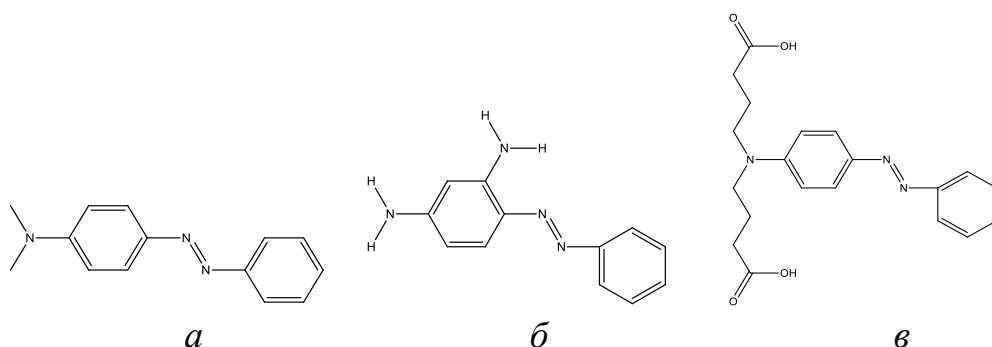


Рис. 4.20. Структурные формулы азокрасителей МЖ (а), ХИ (б) и ФАДПА (в)

Из рис. 4.21 видно, что природа модификатора сильно влияет на сорбцию основных азокрасителей. Азокраситель ХИ, в структуре которого две NH₂-группы, до pH примерно 5.5 (рис. 4.4 а), находится в протонированной форме и практически не взаимодействует с положительно заряженной поверхностью Fe₃O₄@ХТЗ и Fe₃O₄@ЦТАБ. Степень извлечения, 97% наблюдается только для Fe₃O₄@ПЭИ при pH 3, возможно за счет Н-связи с непротонированными третичными группами ПЭИ. Во всех остальных случаях степень извлечения остается на уровне 15 %. Интересно, что на Fe₃O₄@ЦТАБ степень извлечения после pH 7 резко увеличивается и в щелочных pH, достигает максимума. Причиной может быть высказанное ранее предположение об удалении катиона ЦТАБ с поверхности сорбента (рис.4.3), которое может приводить к прямой сорбции хризоидина на поверхности наночастиц за счет Н-связи. Похожее поведение отмечается и для метилового желтого, в структуре которого имеется диметиламиногруппа с pK около 3.5 (рис. 4.5 е). Более высокая степень извлечения МЖ по сравнению с ХИ полиэлектролитами может быть связана с гидрофобным взаимодействием двух метильных групп.

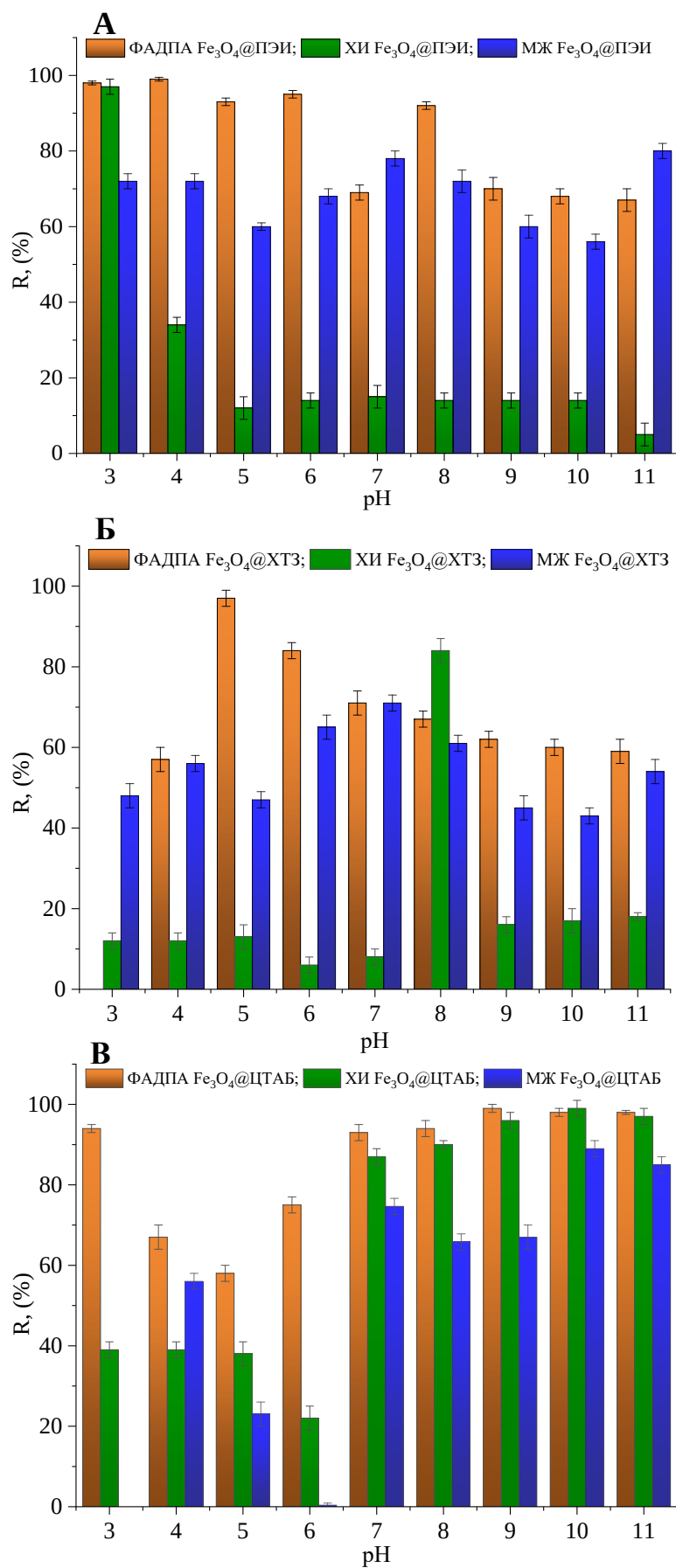


Рис. 4.21. Влияние природы модификатора ХТЗ (А), ПЭИ (Б) и ЦТАБ (В)

Сорбция ФАДПА (pK 5.6) в целом соответствует закономерностям других кислотных азокрасителей. Количественное извлечение на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ отмечено при pH 5-6, а далее степень извлечения уменьшается до 60%. На сорбенте $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ близкая к 100% степень извлечения наблюдается в интервале pH 3-8 и может быть обусловлена как образованием Н-связи при pH 3–4, так и электростатическим взаимодействием с ПЭИ (pH 5–8). Количественная сорбция в интервале pH 7–11 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ может быть тоже вызвана сорбцией образующегося в растворе ионного ассоциата красителя с ЦТАБ.

Из графиков, представленных на рис. 4.21, видно, что катионный азокраситель МЖ, имеющий в своей структуре две метильные группы, сорбируясь на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, имеет одинаковую тенденцию сорбции, в то время как на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ максимальное извлечение азокрасителя достигается в pH 10-11.

4.5 Влияние различных параметров на сорбцию азокрасителей на модифицированных МНЧ

4.5.1 Влияние времени контакта фаз

Сорбция всегда связана с перераспределением вещества между двумя фазами и протекающими диффузионными процессами. В связи с этим, важным фактором, определяющим степень извлечения и сорбционную емкость, является время установления адсорбционного равновесия. Полученные данные по адсорбции в различные моменты времени были проанализированы и сопоставлены с различными кинетическими моделями первого и второго порядка.

Кинетические параметры, полученные с помощью модели псевдо-второго порядка, включая константы скорости, соответствующие коэффициенты детерминации, приведены в таблицах 4.2 и 4.3.

Как видно из полученных данных (табл. 4.2 и 4.3), высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0.99$) позволяют судить в пользу применимости модели сорбции псевдо-второго порядка для описания процесса

сорбции, а также для возможности учета межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах. В рамках кинетической модели сорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядка на основании графических данных были рассчитаны параметры скорости сорбции (табл. 4.2 и 4.3), построена диффузионная модель Бойда (рис. 4.22 б, д) и модель внутричастичной диффузии Веббера-Морриса (рис. 4.22 в, е).

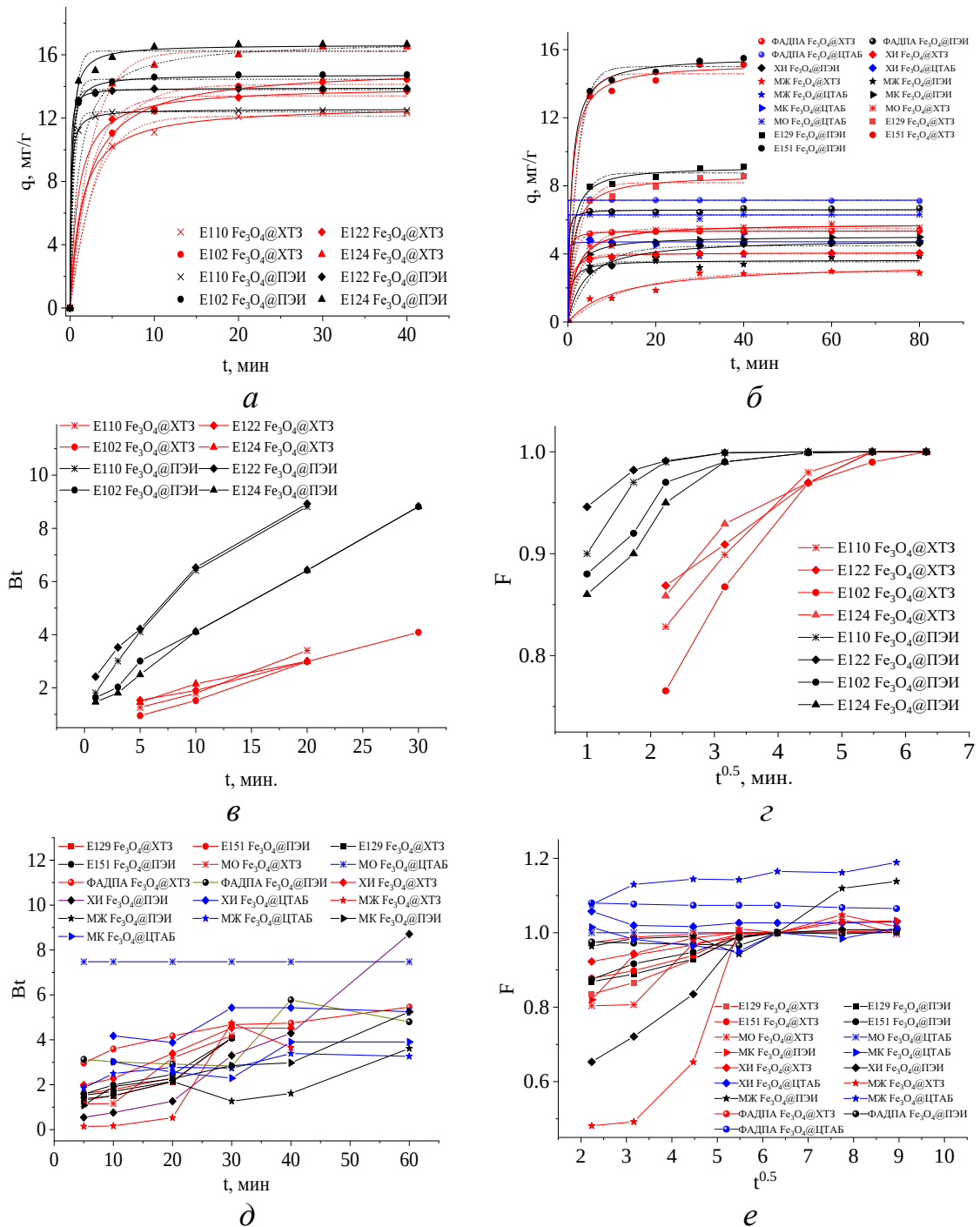


Рис. 4.22. Кинетические зависимости сорбции азокрасителя (E102, E110, E122 и E124; МО; МК; МЖ; ХИ и ФАДПА) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ (а, б) псевдо-первого порядка и псевдо-второго порядка, модель диффузии Бойда (в, д) и график модели внутричастичной диффузии Вэббера-Морриса для азокрасителей (г, е)

$C_{\text{крас.}} = 10 \mu\text{M}$, на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ (E102 pH 5, E110 и E122 и E151 pH 7, E124 и E129 pH 6, $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ}$ 2.9 мг (E102, E110, E122, E124); 4.5 мг (E129 и E151), МО pH 3, $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг, МЖ pH 7, $m_{\text{сорб.}}$ 11.3 мг; ХИ pH 8, $m_{\text{сорб.}}$ 9.5 мг; T0 и T000 pH 4, $m_{\text{сорб.}}$ 4.5 мг; ФАДПА pH 5, $m_{\text{сорб.}}$ 2.7 мг); на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (E102 pH 5, E110, E122, E129 и E151 pH 8 и E124 pH 7); $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ}$ 2.6 мг (E102, E110, E122, E124); 4.3 мг (E129 и E151), (МО pH 3, МК pH 5, $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг; МЖ pH 11, $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг; ХИ pH 3, $m_{\text{сорб.}}$ 4.3 мг; ФАДПА pH 4, $m_{\text{сорб.}}$ 4.3 мг) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$ (МО, ХИ, МЖ – 10, 10 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.6, 4.1, 4.1 мг; МК – 11, 10 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 4.1 мг; ФАДПА – 9, 5 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.6 мг) $V = 4$ мл, 298 K, $n=3$, $P=0.95$)

Таблица 4.2 Кинетические параметры моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка сорбции азокрасителей (E110; E122; E102; E129 и E151 $C_{\text{крас.}} = 10 \text{ } \mu\text{M}$, соответственно) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ при 298 К (n=3, R=0.95)

Краситель	Сорбент	q_e^{exp} , мг/г	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
			$-K_1 \cdot 10^{-3}$, г/мг·мин	R^2	q_e^{cal} , мг/г	K_2 , мин ⁻¹	R^2	q_e^{cal} , мг/г
E110	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	12.4±0.2	-2.1±0.13	0.908	2.6	0.107±0.003	0.999	12.6
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	12.5±0.3	-4.6±0.4	0.865	1.5	1.370±0.005	1.00	12.5
E122	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	13.7±0.4	-1.8±0.4	0.765	2.5	0.114±0.008	1.00	14.0
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	13.9±0.4	-4.5±0.5	0.829	1.3	1.998±0.007	1.00	13.9
E102	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	14.4±0.2	-1.5±0.1	0.973	2.6	0.060±0.002	0.999	15.2
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	14.7±0.3	-2.9±0.8	0.945	1.7	0.488±0.002	0.999	14.8
E124	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	16.5±0.3	-1.7±0.3	0.811	2.5	0.102±0.003	1.00	16.7
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	16.7±0.2	-3.0±0.9	0.960	1.9	0.327±0.003	0.997	16.8
E129	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	8.6±0.3	-3.3±0.3	0.873	8.2	0.043±0.001	0.998	8.7
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	9.1±0.3	-3.2±0.2	0.911	8.8	0.052±0.001	0.998	9.2
E151	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	15.1±0.3	-3.0±0.4	0.873	14.6	0.057±0.002	0.999	15.3
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	15.5±0.4	-3.2±0.3	0.700	15.0	0.066±0.002	0.999	15.6

Таблица 4.3 Кинетические параметры моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка сорбции азокрасителей (МО; МК; МЖ; ХИ и ФАДПА $C_{\text{крас.}} = 10 \text{ } \mu\text{M}$, соответственно) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ при 298 К (n=3, P=0.95)

Краситель	Сорбент	q_e^{exp} , мг/г	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
			$-K_1$, г/мг·мин	R^2	q_e^{cal} , мг/г	K_2 , мин ⁻¹	R^2	q_e^{cal} , мг/г
МО	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	5.8±0.3	-0.125±0.008	0.932	7.4	0.026±0.003	0.998	5.8
МО	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$	6.3±0.2	0.052±0.03	0.124	0.002	0.178±0.001	0.999	6.3
МК	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	1.3±0.2	-0.067±0.004	0.938	1.3	0.0281±0.0004	0.999	5.1
МК	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$	0.2±0.2	-0.005±0.005	0.071	0.2	0.161±0.006	0.996	4.8
МЖ	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	2.9±0.4	-0.131±0.01	0.748	4.3	0.004±0.002	0.978	3.4
МЖ	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$	3.7±0.3	-0.032±0.006	0.555	0.8	0.014±0.001	0.992	3.9
МЖ	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$	4.0±0.2	-0.024±0.003	0.736	0.3	0.052±0.002	0.997	4.0
ХИ	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	4.1±0.2	-0.082±0.006	0.931	0.5	0.0732±0.0004	0.9999	4.1
ХИ	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$	4.6±0.3	-0.149±0.007	0.963	7.2	0.011±0.003	0.998	4.9
ХИ	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$	4.7±0.4	-0.028±0.007	0.516	0.06	0.6751±0.0004	0.999	4.7
ФАДПА	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$	5.4±0.2	-0.043±0.009	0.509	0.3	0.1984±0.0001	1.00	5.4
ФАДПА	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$	6.7±0.3	-0.042±0.003	0.923	0.14	0.0802±0.0002	0.999	6.7
ФАДПА	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЦТАБ}$	7.1±0.2	-	-	-	-0.2455±0.0004	0.999	7.1

4.5.2 Влияние массы сорбента и концентрации азокрасителей

Сорбент (его масса) и концентрация красителя будут определять степень извлечения и время достижения равновесной сорбции. Влияние этих факторов исследовано для пищевых азокрасителей E102, E110, E122, E124, E129 и E151; а также МО, МК, МЖ, ХИ и ФАДПА. Эксперимент проводили в объеме 4мл для пищевых азокрасителей (E102, E110, E122, E124) в присутствии 2.9 и 2.6 мг $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, соответственно, и для E129 и E151 с массами 4.5 и 4.3 мг $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, для 10.4 (МО), 11.3 (МЖ), 9.5 (ХИ) и 2.7 мг (ФАДПА) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и 10.4 (МК, МЖ), 4.3 мг (ХИ, ФАДПА) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ соответственно. Другими условиями были pH 6, комнатная температура; концентрацию пищевых азокрасителей варьировали в диапазоне от 50 до 0.7 μM при времени перемешивания (контакта фаз) 5 и 10 мин. Результаты представлены на рис. 4.23 и 4.24. При фиксированном количестве сорбента и низкой начальной концентрации пищевых красителей адсорбция молекул аналита протекала быстро. Однако по мере увеличения исходной концентрации пищевых красителей E102, E110, E122 и E124 их сорбция на поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ замедлялась.

Изотермы сорбции азокрасителей

Для выяснения механизма сорбции использовали модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель *Ленгмюра* основана на предположении, что на однородной поверхности существует один слой вещества, где адсорбционные центры идентичны и энергетически эквивалентны. График зависимости C_e/q от C позволяет определить константу K_L (рис. 4.24 *е*). Модель *Фрейндлиха* предполагает гетерогенную поверхностную сорбцию. График зависимости $\log q$ от $\log C$ позволяет определить константу $\log K_F$ и показатель степени n . Графические данные представлены на рис. 4.24 *ж*, а параметры изотерм в таблицах 4.4 и 4.5. Результаты показывают применимость изотерм моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для объяснения и интерпретации полученных экспериментальных данных по адсорбции синтетических пищевых азокрасителей E102, E110, E122 и E124 на поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$.

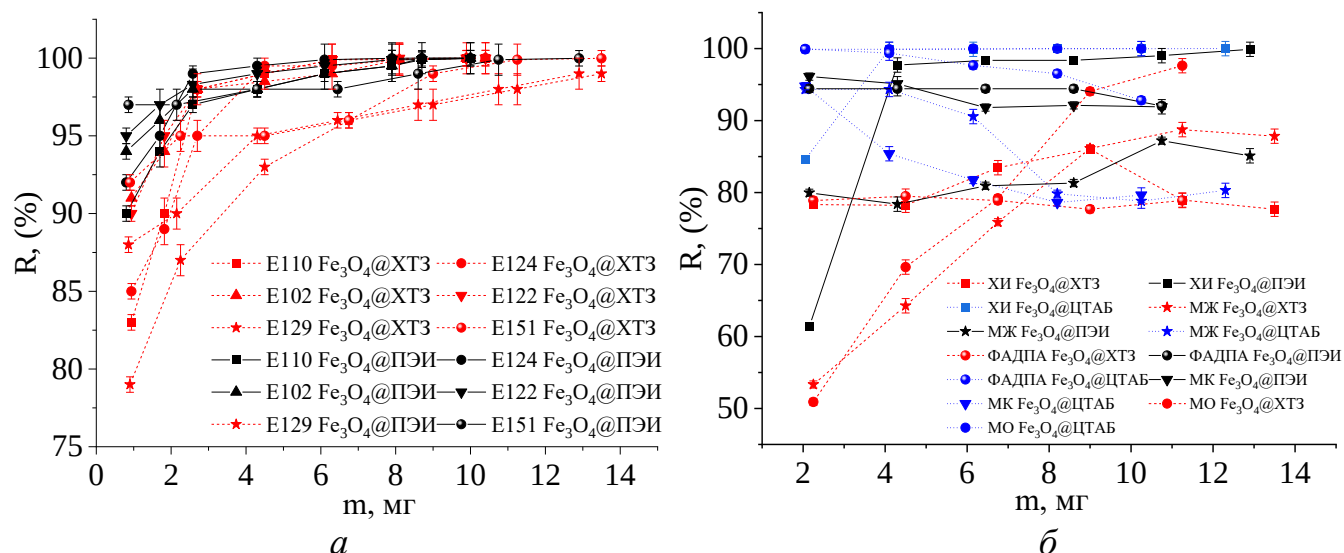
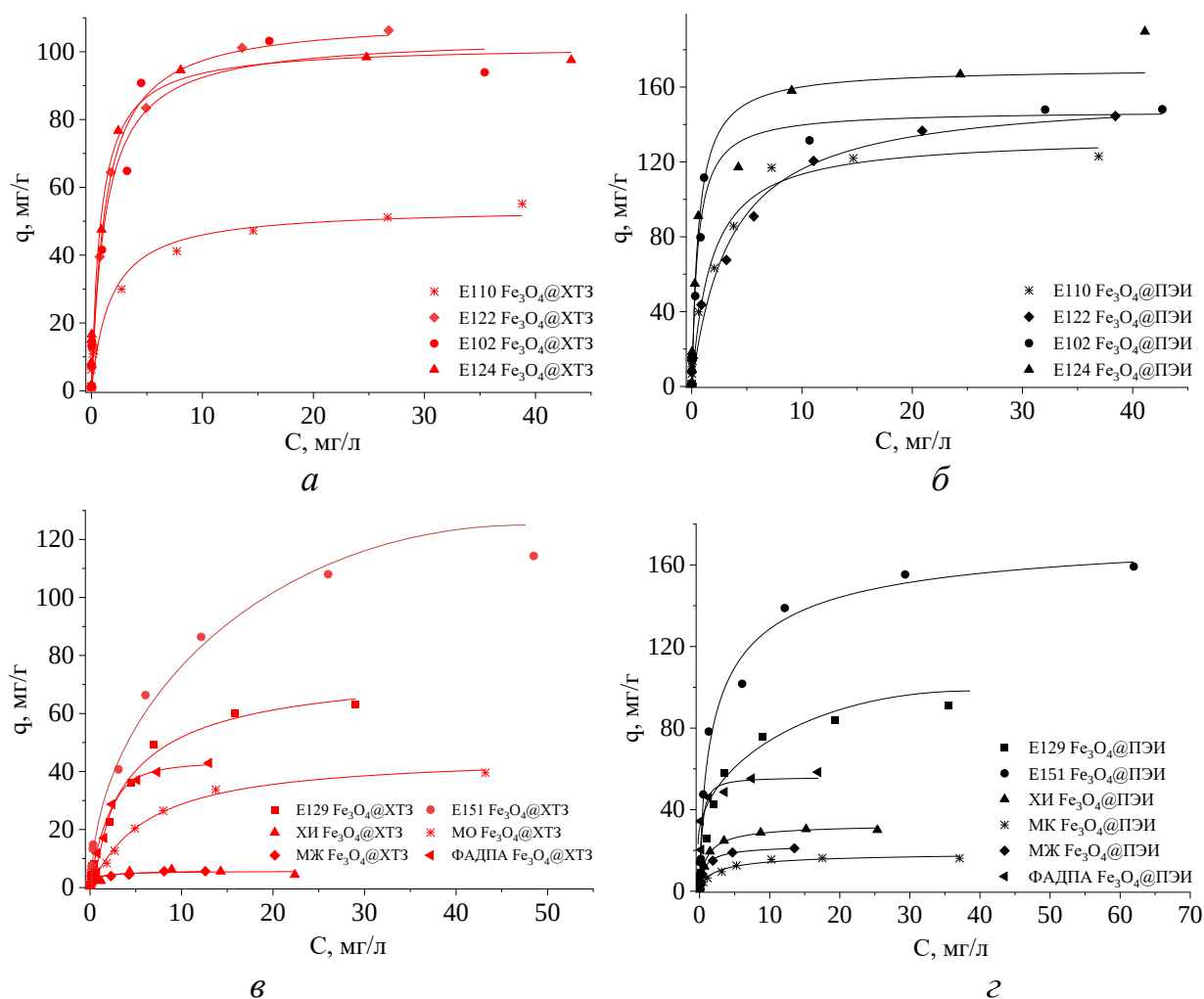


Рис. 4.23. Влияние массы сорбента (*a*) и (*б*) на степень извлечения азокрасителей МНЧ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ ($C_{\text{крас.}} 10 \mu\text{M}$, $V = 4\text{мл}$, 298 K , $n=3$, $P=0.95$) (*в*) и (*г*)



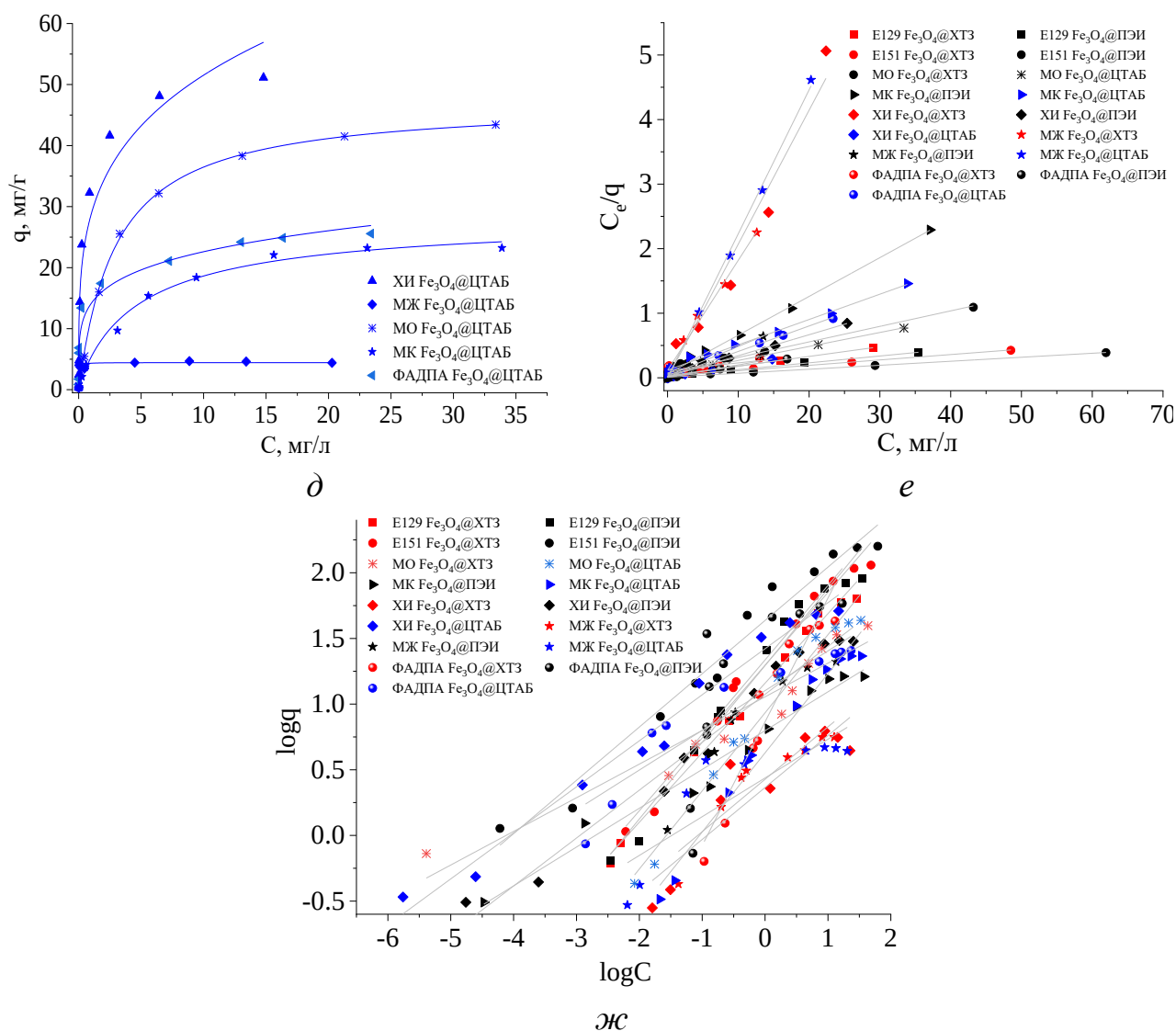


Рис. 4.24. Изотермы сорбции азокрасителей (а, в) на Fe_3O_4 @ХТЗ (E102 pH 5, E110 pH 7, E122 pH 7 и E124 pH 6); (б, г) на Fe_3O_4 @ПЭИ (E102 pH 5, E110 pH 8, E122 pH 8 и E124 pH 7); и (д) на Fe_3O_4 @ЦТАБ (МО, ХИ, МЖ – 10, МК – 11, ФАДПА – 9), $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ХТЗ}}$ 2.9; 4.5 мг, $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ПЭИ}}$ 2.6; 4.3 мг и $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ЦТАБ}}$ = 2.6 мг; $V = 4$ мл, 298 К. Линейный вид изотерм моделей Ленгмюра (е) и Фрейндлиха (ж) сорбции азокрасителей на Fe_3O_4 @ХТЗ, Fe_3O_4 @ПЭИ и Fe_3O_4 @ЦТАБ ($n=3$, $P=0.95$)

Таблица 4.4. Параметры изотерм моделей Ленгмюра и Фрейндлиха сорбции азокрасителей

Краситель	Сорбент	q_e^{exp} , мг/г	R_L	Ленгмюр			Фрейндлих		
				$q_{\text{max}}^{\text{exp}}$, мг/г	K_L , л/мг	R^2	$\log K_F$, мг/г·(л/мг) ^{1/n}	n	R^2
E110	Fe ₃ O ₄ @XT3	55	0.82	57	0.958±0.008	0.993	1.34±0.03	4.17±0.01	0.971
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	123	0.96	150	0.656±0.003	0.996	1.66±0.05	2.68±0.02	0.964
E122	Fe ₃ O ₄ @XT3	106	0.89	142	0.781±0.004	0.996	1.57±0.06	3.09±0.02	0.955
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	145	0.88	151	1.317±0.004	0.986	1.67±0.03	3.11±0.01	0.988
E102	Fe ₃ O ₄ @XT3	94	0.98	104	0.332±0.001	0.995	1.62±0.03	3.22±0.01	0.985
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	148	0.98	176	0.3964±0.0004	0.999	1.77±0.05	3.02±0.02	0.966
E124	Fe ₃ O ₄ @XT3	98	0.99	139	0.2744±0.0003	0.999	1.68±0.04	3.69±0.02	0.973
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	190	0.98	204	0.677±0.002	0.992	1.87±0.04	3.28±0.01	0.981
E129	Fe ₃ O ₄ @XT3	77	0.55	83	2.06±0.002	0.985	1.16±0.03	1.89±0.01	0.989
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	92	0.73	98	1.83±0.003	0.999	1.30±0.04	1.71±0.01	0.990
E151	Fe ₃ O ₄ @XT3	115	0.49	119	3.04±0.004	0.965	1.30±0.03	1.81±0.01	0.965
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	180	0.83	189	1.18±0.002	0.921	1.64±0.04	2.46±0.03	0.921

Fe₃O₄@XT3 (E102 pH 5, E110 и E122 и E151 pH 7, E124 и E129 pH 6); Fe₃O₄@ПЭИ (E102 pH 5, E110, E122, E129 и E151 pH 8 и E124 pH 7); 10 мин. $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT}_3}$ 2.9 мг (E102, E110, E122, E124); 30 мин. 4.5 мг (E129 и E151), 5 мин. $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}}$ 2.6 мг (E102, E110, E122, E124); 20 мин. 4.3 мг (E129 и E151) при 298 K (n=3, P=0.95)

Таблица 4.5. Параметры изотерм моделей Ленгмюра и Фрейндлиха сорбции азокрасителей

Краситель	Сорбент	q_e^{exp} , мг/г	R_L	Ленгмюра			Фрейндлиха		
				$q_{\text{max}}^{\text{exp}}$, мг/г	K_L л/мг	R^2	$\log K_F$ мг/г (л/мг) ^{1/n}	n	R^2
<i>МО</i>	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	40	1.06	44	3.11	0.936	1.06	3.91	0.916
	Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ	43	0.93	47	2.55	0.995	0.93	1.68	0.975
<i>МК</i>	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	16	0.80	20	0.97	0.996	0.80	3.38	0.969
	Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ	28	0.63	34	3.02	0.993	0.63	1.66	0.976
<i>МЖ</i>	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	6	0.43	6	8.71	0.994	0.43	2.51	0.851
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	13	-	18	32.8	0.987	-	-	-
	Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ	20	0.44	24	217	0.999	0.44	3.39	0.735
<i>ХИ</i>	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	4	0.37	6	-	0.972	0.37	2.53	0.852
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	30	1.07	33	60.2	0.998	1.07	2.74	0.776
	Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ	51	1.42	57	227	0.998	1.42	2.85	0.977
<i>ФАДПА</i>	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	43	0.87	46	8.77	0.521	0.87	70.4	0.917
	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	56	1.34	58	42.2	0.904	1.34	1.76	0.584
	Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ	26	1.10	26	72.7	0.997	1.10	3.31	0.886

Fe₃O₄@ХТЗ (*МО* рН 3, 20 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг, *МЖ* рН 7, 60 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 11.3 мг; *ХИ* рН 8, 30 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 9.5 мг; *Т0* и *Т000* рН 4, 20 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 4.5 мг; *ФАДПА* рН 5, 15 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.7 мг), Fe₃O₄@ПЭИ (*МО* рН 3, *МК* рН 5, 60 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг; *МЖ* рН 11, 60 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг; *ХИ* рН 3, 30 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 4.3 мг; *ФАДПА* рН 4, 5 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 4.3 мг) и Fe₃O₄@ЦТАБ (*МО*, *ХИ*, *МЖ* – 10, 10 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.6, 4.1, 4.1 мг; *МК* – 11, 10 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 4.1 мг; *ФАДПА* – 9, 5 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.6 мг) при 298 К ($n=3$, $P=0.95$)

Максимальные значения сорбционной емкости с использованием модифицированных МНЧ магнетита на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ для E102, E110, E122, E124, E129 и E151 составляют 104, 57, 142, 139, 83 и 119 мг/г, соответственно; на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ 176, 150, 151, 204, 98 и 189 мг/г, соответственно. Сорбционная емкость красителей, содержащих основные группы, (МО, МЖ, ХИ, ФАДПА) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ – 44, 6.0, 6.0, 46 мг/г; на (МК, МЖ, ХИ, ФАДПА) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ - 20, 18, 33, 56 мг/г; (МО, МК, МЖ, ХИ, ФАДПА) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ - 47, 34, 24, 57, 26 мг/г, т.е. значительно ниже, чем для кислотных азокрасителей.

Из таблицы 4.4 видно, что коэффициенты детерминации (R^2) для модели Ленгмюра близки к единице, т.е. эта модель достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными для всех пищевых азокрасителей и с предполагаемым механизмом электростатического взаимодействия между катионным центром полиэлектролита (ХТЗ, ПЭИ и ЦТАБ) и анионной сульфогруппой пищевых азокрасителей. Крутой восходящий фронт изотермы сорбции для E151, E124 и E129 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (рис. 4.24) предположительно, свидетельствует о хемосорбционном (ионообменном) характере взаимодействия азокрасителей с поверхностью функционализированного магнетита. Разница в значениях K_L для пищевых азокрасителей относится к различной силе связывания и адсорбционной емкости красителей с поверхностью модифицированных МНЧ (рис.3.2).

Сорбционная емкость в модели Ленгмюра на поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ уменьшается в ряду $\text{E124} < \text{E151} < \text{E102} < \text{E122} < \text{E110} < \text{E129}$, а на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ увеличивается в ряду $\text{E110} > \text{E129} > \text{E151} > \text{E102} > \text{E124} > \text{E122}$, соответственно. Различие в степени извлечения может быть связано со стерическим фактором (размером и химической структурой молекулы азокрасителя). Например, оба красителя E110 и E122 имеют две сульфокислотные группы, но молекулы E110 и E122 имеют два нафталиновых кольца, в то время как E102 и E110 только одно. Структура молекул красителей E110, E122 и E124 дает больше доступных $-\text{SO}_3$ групп

для адсорбции этих молекул на протонированных $-\text{NH}_2$ -группах на поверхности ХТЗ и ПЭИ. Это позволяет молекулам красителя более плотно упаковываться на поверхности адсорбента. Высокая адсорбционная способность $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ по отношению к азокрасителям может быть обоснована высокой удельной площадью поверхности МНЧ хитозана с гораздо меньшим диаметром, что приводит к доступности активных центров. Адсорбционная способность $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ значительно выше, чем у $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, это может быть обусловлено, наличием в разветвленной структуре ПЭИ большого числа первичных, вторичных, третичных $-\text{NH}_2$ групп.

По форме изотермы можно с помощью безразмерного коэффициента $R_L = 1/(1+C_0K_L)$ оценить, является ли процесс адсорбции «благоприятным» ($0 < R_L < 1$), «неблагоприятным» ($R_L > 1$), линейным ($R_L = 1$) или необратимым ($R_L = 0$). Его оценка по форме изотерм показала, что он изменяется в диапазоне 0.58–0.89 (при 25 °C), т.е. процесс адсорбции на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ является «благоприятным» ($0 < R_L < 1$). Это подтверждается высокими значениями степеней извлечения R , коэффициентов концентрирования K и коэффициентов распределения $\lg D$ (табл. 4.14, 4.16–4.17; 4.19).

4.6. Десорбция азокрасителей

Определение красителей, связанное с разделением и концентрированием, включает как их сорбцию из анализируемого раствора, так и десорбцию. Для реализации полного цикла МТФЭ и оценки возможности повторного использования модифицированного сорбента на следующем этапе работы исследовали десорбцию пищевых азокрасителей с МНЧ магнетита, модифицированных катионными полиэлектролитами. Предварительно в качестве элюента апробировали несколько растворителей и их смесей, описанных в литературе (таблица 4.6 и 4.7). Видно, что наиболее эффективными оказались водные растворы NaOH. Это объясняется тем, что

основными движущими силами сорбции сульфосодержащих красителей на катионных полиэлектролитах, как показано в работе, являются электростатические. Поэтому основой их разрушения и, следовательно, десорбции должно быть депротонирование ПЭИ и ХТЗ в щелочной среде. Далее варьировали концентрацию NaOH (таблица 4.8) и объем элюента (таблица 4.9 и 4.10). Наименее агрессивной средой оказалась 0.1 NaOH, которую использовали в последующих экспериментах.

Таблица 4.6. Влияние природы элюента на десорбцию синтетических анионных пищевых азокрасителей с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (E102, E110, E122, E124, E129 и E151)

	R_{десорбции} (%)		
	0.1 моль/л NaOH	1.0 моль/л NaOH	NH₄OH:C₂H₅OH (1:1)
E110	98±2	99 ± 1	90 ± 3
E122	97±3	93 ± 2	89 ± 2
E124	98±2	95 ± 2	93 ± 1
E102	98±2	96 ± 1	95 ± 2
E129	97 ± 2	93 ± 3	86 ± 3
E151	98 ± 2	89 ± 2	80 ± 2

$C_{\text{крас.}} 10\mu\text{M}$, $t_{\text{сорб.}} 10$ мин. (E102, E110, E122, E124), $t_{\text{десорб.}} 20$ мин.; $t_{\text{сорб.}} 20$ мин. (E129, E151), $t_{\text{десорб.}} 30$ мин.; $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}} = 2.9$ и 4.5 мг в 4 мл раствора, $T=298$ K, $n=3$, $P=0.95$

Таблица 4.7. Влияние природы элюента на десорбцию азокрасителей с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (МО, МК, МЖ, ХИ, ФАДПА) ($C_{\text{крас.}} 10\mu\text{M}$, в оптимальных условиях в 3 мл раствора, $T=298$ K, $n=3$, $P=0.95$)

R _{десорбции} , (%)					
Fe ₃ O ₄ @ПЭИ					
	1M NaOH	0.1M NaOH	C ₂ H ₅ OH	АЦН	
МО	90 ± 2	94 ± 2	-	89 ± 3	
МК	94 ± 2	99 ± 2	34 ± 3	-	
МЖ	-	-	88 ± 4	94 ± 2	
ХИ	-	53 ± 3	6 ± 2	92 ± 2	
ФАДПА	68 ± 3	87 ± 3	22 ± 3	97 ± 1	
Fe ₃ O ₄ @ЦТАБ					
	МО	МК	МЖ	ХИ	ФАДПА
0.1M NaOH	11 ± 3	-	-	-	28 ± 4
1M NaOH	6 ± 2	-	-	-	13 ± 3
АЦН	99 ± 2	99 ± 1	92 ± 1	94 ± 2	99 ± 2

Таблица 4.8. Влияние концентрации элюента на десорбцию пищевых азокрасителей E129 и E151; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$

	R_{десорб} (%)					
	0.1M NaOH		0.5 M NaOH		1.0 M NaOH	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$
E110	97 ± 2	98 ± 2	92 ± 3	94 ± 2	90 ± 2	91 ± 3
E151	98 ± 2	96 ± 2	97 ± 1	87 ± 3	93 ± 3	84 ± 1
E129	97 ± 2	95 ± 1	94 ± 2	85 ± 2	89 ± 2	81 ± 2

С_{крас.} 10μM, t_{сорб.} – 10 мин, t_{десорб.} – 20 мин; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ t_{сорб.} – 20 мин, t_{десорб.} – 30 мин. для E129 и E151, m_{Fe₃O₄@XTЗ} = 2.9 мг и m_{Fe₃O₄@ПЭИ} = 2.6 мг в 4 мл раствора; для E110; m_{Fe₃O₄@XTЗ} = 4.5 мг, m_{Fe₃O₄@ПЭИ} = 4.3 мг в 4 мл раствора для E129 и E151, V_{элюента} = 4 мл; 298 K, n = 3, P = 0.95, механическое перемешивание)

Таблица 4.9. Влияние объема элюента на десорбцию пищевых азокрасителей с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$

	R_{десорб} (%)					
	2 мл 0.1M NaOH		3 мл 0.1M NaOH		4 мл 0.1M NaOH	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$
E110	74 ± 2	73 ± 3	88 ± 3	90 ± 2	95 ± 2	97 ± 2
E151	69 ± 2	70 ± 2	86 ± 2	88 ± 3	99 ± 2	98 ± 2
E129	62 ± 3	68 ± 2	84 ± 2	86 ± 2	97 ± 1	96 ± 2

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$ E110, E151 pH 7, E129 pH 6) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (E110, E151 и E129 pH 8) (C_{кр} = 1·10⁻⁵ M, t_{сорб.} – 5 мин, t_{десорб.} – 10 мин. для E110; t_{сорб.} – 20 мин, t_{десорб.} – 30 мин. для E129 и E151, m_{Fe₃O₄@XTЗ} = 2.9 мг и m_{Fe₃O₄@ПЭИ} = 2.6 мг в 4 мл раствора для E110; m_{Fe₃O₄@XTЗ} = 4.5 мг, m_{Fe₃O₄@ПЭИ} = 4.3 мг в 4 мл раствора для E129 и E151, T = 298 K, n = 3, P = 0.95, механическое перемешивание)

Таблица 4.10. Влияние объема элюента на десорбцию синтетических азокрасителей с поверхности $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ МО, МК, МЖ, ХИ}$ и ФАДПА

	R_{десорб} (%)				
	МО	МК	МЖ	ХИ	ФАДПА
3 мл	99 ± 2	99 ± 2	92 ± 2	94 ± 2	99 ± 2
4 мл	94 ± 3	92 ± 3	89 ± 2	90 ± 3	95 ± 3

С_{крас.} 10μM, в оптимальных условиях V_{элюента} = 4 и 3 мл АЦН; T = 298 K, n = 3, P = 0.95, механическое перемешивание)

Условия проведения десорбции для азокрасителей E102, E110, E122 и E124 выбраны на основе результатов эксперимента по десорбции E129 и E151 (оценке влияния времени элюирования, природы элюента (таблица 4.6) и оценки объема концентрации элюента на степень извлечения азокрасителей (таблицы 4.8 и 4.9). С увеличением времени контакта фаз и объема гидроксида натрия степень извлечения азокрасителей возрастала. В течение 5

мин элюируется 100% E122, 99% E124, 98% E110 и 97% E102. После семи последовательных циклов адсорбции-десорбции, эффективность извлечения азокрасителей на магнитных наночастицах сохранилась, степень извлечения составила более 94% для E110 и E122 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и 75-80% для E129 и E151 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (рис. 4.25).

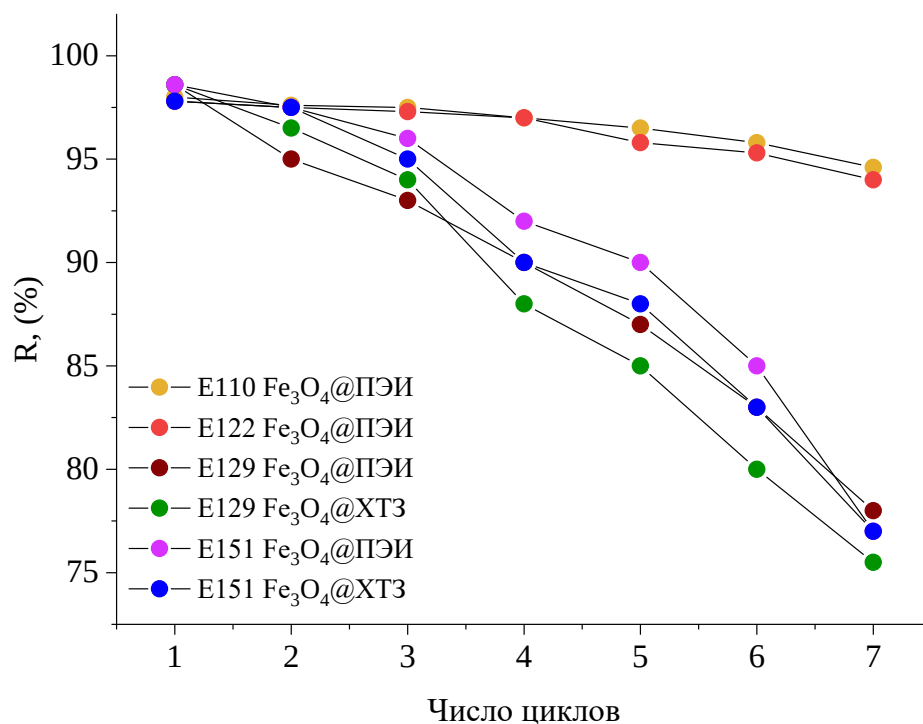


Рис. 4.25. Влияние числа циклов десорбции на степень извлечения E110, E122, E151 и E129 на МНЧ магнетита (298К, $n=3$, $P=0.95$)

Установлено, что сорбционная емкость уменьшается после семикратной регенерации сорбента ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$) и пятикратной ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$), по сравнению с её исходной величиной (рис. 4.25). Это может быть следствием разрушения модифицирующего покрытия при десорбции (регенерации) и, в связи с этим, уменьшения числа участков связывания полимера с красителем. Видно, что после третьей десорбции степень следующей сорбции и десорбции уменьшаются примерно на 20%. Для увеличения числа циклов использования модифицированного магнитного сорбента, необходимо периодически восстанавливать слои модификатора по описанной в п.п.2.3.2 и п.п.2.3.3 технологии либо произвести

предварительное сшивание отдельных молекул полимера, например глутаровым альдегидом (ГА) [199].

Таким образом, сорбция и последующая десорбция могут быть основой концентрирования и повышения концентрации анализируемого вещества в исследуемой пробе. Это позволит понизить пределы обнаружения синтетических пищевых азокрасителей спектрофотометрическим методом.

В ходе дальнейших исследований оценивали влияние концентрации азокрасителей (таблица 4.11) и массы сорбента (таблица 4.12) на десорбцию пищевых красителей 0.1М NaOH с поверхности модифицированных МНЧ магнетита.

Анализ таблицы 4.11 показывает, что увеличение концентрации E151 и E129 более $1 \cdot 10^{-5}$ М уменьшает степень извлечения МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ на 7-10%, а десорбции на 1-3%. В случае наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, наоборот, уменьшение степени извлечения обоих красителей составило 1-3%, а степень десорбции - 4-10%, что согласуется с рис. 4.22 – 4.24 и табл. 4.11. В целом, можно отметить, что для практически полного извлечения красителя интервале концентраций от $7 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ М достаточно небольшого количества сорбента (около 4.5 - 5 мг при аликвоте раствора красителя 4 мл). Уменьшение массы сорбента влияет на степень извлечения при её величине менее 1мг, т.е. при аликвоте раствора магнетита 1 мл с концентрацией менее 4 мг/мл. Наиболее сильно это видно на примере E129, который сорбируется хуже, чем E151.

Таблица 4.11. Влияние концентрации пищевых азокрасителей на степень их извлечения и десорбции (время сорбции - 30 мин., десорбции – 30 мин в 0.1 М NaOH, $m_{\text{сорб.}} = 4.5$ мг в 4 мл раствора, $V_{\text{элюента}} = 4$ мл, $T = 298$ К, $n = 3$, $P = 0.95$, механическое перемешивание)

R_{сорб.} E151 (%) на Fe ₃ O ₄ @XT3		R_{десорб.} (%)	R_{сорб.} E129 (%) на Fe ₃ O ₄ @XT3	R_{десорб.} (%)	R_{сорб.} E151 (%) на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		R_{десорб.} (%)	R_{сорб.} E129 (%) на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	R_{десорб.} (%)
		0.1 М NaOH		0.1 М NaOH			0.1 М NaOH		0.1 М NaOH
5·10⁻⁵	86 ± 1	97 ± 1	82 ± 2	98 ± 1	5·10⁻⁵	97 ± 1	86 ± 2	92 ± 2	81 ± 2
3·10⁻⁵	89 ± 2	98 ± 2	86 ± 3	99 ± 1	3·10⁻⁵	97 ± 1	89 ± 1	93 ± 2	81 ± 1
1·10⁻⁵	96 ± 2	99 ± 2	93 ± 2	98 ± 2	1·10⁻⁵	98 ± 1	88 ± 2	96 ± 2	87 ± 2
9·10⁻⁶	96 ± 3	99 ± 2	95 ± 1	100 ± 2	9·10⁻⁶	98 ± 2	90 ± 1	96 ± 3	90 ± 3
5·10⁻⁶	96 ± 2	99 ± 1	96 ± 2	99 ± 1	5·10⁻⁶	99 ± 2	95 ± 2	97 ± 2	93 ± 2
1·10⁻⁶	98 ± 2	101 ± 2	98 ± 2	96 ± 2	1·10⁻⁶	99 ± 1	99 ± 2	98 ± 1	94 ± 2
7·10⁻⁷	99 ± 2	101 ± 1	98 ± 1	96 ± 2	7·10⁻⁷	99 ± 2	95 ± 1	99 ± 1	102 ± 1

Таблица 4.12. Влияние массы сорбента на степень извлечения и десорбции пищевых азокрасителей (сорбция - 30 мин $C_{\text{кр.}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, десорбция – 30 мин в 0.1 М NaOH, $m_{\text{сорб.}} = 4.5$ мг в 4 мл раствора, $V_{\text{элюента}} = 4$ мл, $T = 298$ К, $n = 3$, $P = 0.95$, механическое перемешивание)

R_{сорб.} E151 (%) на Fe ₃ O ₄ @XT3		R_{десорб.} (%)	R_{сорб.} E129 (%) на Fe ₃ O ₄ @XT3	R_{десорб.} (%)	R_{сорб.} E151 (%) на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		R_{десорб.} (%)	R_{сорб.} E129 (%) на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	R_{десорб.} (%)
		0.1 М NaOH		0.1 М NaOH			0.1 М NaOH		0.1 М NaOH
0.9мг	92 ± 2	88 ± 2	80 ± 4	77 ± 3	0.9мг	97 ± 2	91 ± 3	86 ± 1	82 ± 3
6.3мг	100 ± 1	94 ± 2	96 ± 2	92 ± 2	6.1мг	97 ± 1	95 ± 2	95 ± 2	93 ± 1
11.8мг	100 ± 2	98 ± 3	99 ± 2	95 ± 2	11.3мг	99 ± 1	98 ± 2	97 ± 1	95 ± 2

4.7. Параметры концентрирования и распределения азокрасителей

Концентрирование анионных азокрасителей исследовали спектрофотометрическим методом, определяя концентрацию красителей в растворе после отделения магнитом наночастиц при сорбции в статических условиях на МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$. Оптимальные условия сорбции и концентрирования (масса магнитного сорбента, время контакта фаз, а также объем исследуемой пробы) приведены в предыдущих параграфах и включают следующие условия: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (E102 pH 5, E110 pH 7, E122 pH 7, E124 pH 6, E151 pH 7 и E129 pH 6) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (E102 pH 5, E110 pH 8, E124 pH 7, E122, E151 и E129 pH 8), время сорбции - 20 мин, десорбции – 30 мин (E129 и E151), $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}} = 4.5 \text{ мг}$, $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}} = 4.3 \text{ мг}$ (E129 и E151); время сорбции - 10 мин. ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$) и 5 мин. ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$), десорбции – 10 и 15 мин., соответственно, $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}} = 2.9 \text{ мг}$, $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}} = 2.7 \text{ мг}$ (E102, E110, E122 и E124) в 4 мл раствора, при концентрировании из 25 мл $C_{\text{крас.}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ М}$; из 50 мл $C_{\text{крас.}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, из 200 мл $C_{\text{крас.}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ и из 300 мл $C_{\text{крас.}} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ М}$, $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ М}$, $T = 298 \text{ К}$, $m_{\text{сорбента}} 18 \text{ мг/мл}$, механическое перемешивание. Результаты изучения влияния времени контакта фаз, массы магнитного сорбента на извлечение и концентрирование синтетических пищевых азокрасителей представлены в таблицах 4.13, 4.15 и 4.18.

С целью повышения эффективности концентрирования на примере пищевых азокрасителей изучена зависимость степени извлечения и коэффициента концентрирования от объема анализируемого раствора. Влияние рассматриваемых факторов на степень извлечения коэффициента распределения и коэффициента концентрирования в статических условиях на модифицированных магнитных наночастицах приведены в табл. 4.14, 4.16-4.17 и 4.19.

Анализ данных приведенных в таблицах 4.15 и 4.18 показывают, что с увеличением массы сорбента (или его концентрации в пересчете на единичный объем пробы) степень извлечения или десорбции (%) пищевых азокрасителей повышается как при их концентрировании из объема 25 и 50 мл, т.е. в 6.25 и

12.5 раз, так и 200 и 300 мл, т.е. в 50 и 75 раз. При этом устойчивое извлечение основной (максимально возможной) части красителя 98...99% достигается при исходной концентрации сорбента в анализируемой пробе в интервале от 26 до 30 мг для условий концентрирования из 25 мл раствора и от 26 до 33 мг из 50 мл раствора соответственно. Дальнейшее увеличение массы сорбента нецелесообразно, т.к. приводит к существенной погрешности при проведении последующего спектрофотометрического определения пищевого азокрасителя.

Анализ данных, приведенных в таблице 4.13, показывает, что увеличение времени перемешивания в интервале от 5 до 40 минут при оптимальных условиях концентрирования приводит к увеличению количества извлекаемого красителя. Минимальным временем перемешивания, обеспечивающим извлечение 98...99% красителя, является 30 минут (для E129 и E151), независимо от природы модификатора и исходного объема концентрируемой пробы.

В таблице 4.20 и 4.21 приведены диапазоны определяемых концентраций и рассчитанные пределы обнаружения.

Таблица 4.13. Влияния *времени перемешивания* на степень извлечения (**R, %**) пищевых азокрасителей добавлением 0,1М NaOH (E151, E129) при концентрировании из 25 мл $C_{\text{крас.}} \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ М, и из 50 мл, $C_{\text{крас.}} \cdot 4 \cdot 10^{-7}$ М, $m_{\text{сорбента}} 18.2 \text{ мг/мл}$, $T = 298 \text{ К}$ ($n = 3$, $P = 0,95$), объем элюата 4 мл, механическое перемешивание

t, мин	R_{E151}, % из 25мл		R_{E129}, % из 25мл		t, мин	R_{E151}, % из 50мл		R_{E129}, % из 50мл	
	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ		МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ
5	83 ± 2	85 ± 2	75 ± 3	81 ± 2	5	84 ± 2	86 ± 2	67 ± 3	81 ± 2
10	86 ± 3	89 ± 1	80 ± 2	84 ± 2	10	88 ± 3	88 ± 2	76 ± 3	84 ± 2
20	88 ± 2	95 ± 1	92 ± 2	87 ± 1	20	91 ± 1	91 ± 3	87 ± 2	90 ± 3
30	96 ± 2	97 ± 2	97 ± 1	92 ± 1	30	95 ± 2	98 ± 2	96 ± 1	97 ± 1
40	98 ± 1	97 ± 2	97 ± 2	93 ± 2	40	95 ± 2	98 ± 1	97 ± 1	95 ± 2

Таблица 4.14. Зависимость *lgD, K от времени контакта фаз*, при концентрировании из 25 мл $C_{\text{крас.}} \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ М в объем элюата 4 мл, при концентрировании из 50 мл $C_{\text{крас.}} \cdot 4 \cdot 10^{-7}$ М в объем элюата 4 мл, $m_{\text{сорбента}} 18.2 \text{ мг}$, $T = 298 \text{ К}$, ($n = 3$, $P = 0.95$)

25 мл								
t, мин	E151 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		E151 на Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		E129 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		E129 на Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	
	lgD	K · 10⁻²	lgD	K · 10⁻²	lgD	K · 10⁻²	lgD	K · 10⁻²
5	4.1 ± 0.2	23 ± 2	4.2 ± 0.2	23 ± 3	3.9 ± 0.1	21 ± 2	4.1 ± 0.3	22 ± 2
10	4.2 ± 0.1	24 ± 3	4.4 ± 0.1	25 ± 3	4.1 ± 0.2	22 ± 2	4.2 ± 0.2	23 ± 3
20	4.3 ± 0.2	24 ± 1	4.7 ± 0.3	26 ± 2	4.5 ± 0.2	25 ± 1	4.3 ± 0.2	24 ± 2
30	4.9 ± 0.3	26 ± 2	5.0 ± 0.2	27 ± 3	4.9 ± 0.1	27 ± 2	4.5 ± 0.3	25 ± 3
40	5.2 ± 0.2	27 ± 2	4.9 ± 0.2	27 ± 1	5.0 ± 0.3	27 ± 1	4.6 ± 0.1	26 ± 2
50 мл								
t, мин	E151 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		E151 на Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		E129 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		E129 на Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	
	lgD	K · 10⁻²	lgD	K · 10⁻²	lgD	K · 10⁻²	lgD	K · 10⁻²
5	4.2 ± 0.3	23 ± 1	4.2 ± 0.2	24 ± 3	3.7 ± 0.4	18 ± 3	4.1 ± 0.2	22 ± 1
10	4.3 ± 0.1	24 ± 2	4.3 ± 0.3	24 ± 2	3.9 ± 0.2	21 ± 1	4.2 ± 0.3	23 ± 1
20	4.4 ± 0.2	25 ± 2	4.5 ± 0.2	25 ± 2	4.3 ± 0.3	24 ± 2	4.4 ± 0.3	25 ± 2
30	4.7 ± 0.1	26 ± 1	5.2 ± 0.2	27 ± 1	4.8 ± 0.1	26 ± 2	4.9 ± 0.2	27 ± 3
40	4.8 ± 0.2	26 ± 1	5.2 ± 0.1	27 ± 1	4.9 ± 0.2	27 ± 2	4.8 ± 0.2	26 ± 2

Таблица 4.15. Влияние *массы магнитного сорбента* на степень извлечения (**R, %**) пищевых азокрасителей с добавлением 0.1М NaOH (E151, E129) при концентрировании из 25 мл

$m_{\text{сорб}},$ мг	R_{E151}, % из 25мл		R_{E129}, % из 25мл		$m_{\text{сорб}},$ мг	R_{E151}, % из 50мл		R_{E129}, % из 50мл	
	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ		МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ
8	94 ± 2	72 ± 2	92 ± 1	78 ± 3	8	92 ± 2	66 ± 3	68 ± 2	79 ± 2
13	96 ± 2	81 ± 3	94 ± 2	89 ± 2	13	95 ± 3	75 ± 2	77 ± 3	85 ± 1
18	98 ± 3	96 ± 1	96 ± 2	93 ± 3	18	96 ± 2	86 ± 2	90 ± 3	95 ± 2
23	100 ± 2	97 ± 1	98 ± 2	99 ± 1	23	96 ± 2	93 ± 2	92 ± 2	97 ± 3
26	100 ± 1	99 ± 2	100 ± 2	99 ± 1	25	96 ± 1	98 ± 1	99 ± 2	100 ± 1
30	100 ± 1	98 ± 2	99 ± 1	97 ± 2	33	100 ± 2	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 2
$m_{\text{сорб}},$ мг	R_{E102}, % из 25мл		R_{E110}, % из 25мл		$m_{\text{сорб}},$ мг	R_{E102}, % из 50мл		R_{E110}, % из 50мл	
	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ		МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ
8	92 ± 2	93 ± 2	89 ± 2	87 ± 2	8	90 ± 2	92 ± 3	87 ± 3	84 ± 2
18	97 ± 2	95 ± 1	93 ± 3	90 ± 1	18	94 ± 3	92 ± 3	91 ± 2	88 ± 2
26	98 ± 3	97 ± 2	96 ± 2	94 ± 2	25	97 ± 2	95 ± 2	94 ± 2	92 ± 3
30	100 ± 1	100 ± 2	99 ± 2	97 ± 2	33	99 ± 2	98 ± 1	98 ± 1	95 ± 2
$m_{\text{сорб}},$ мг	R_{E122}, % из 25мл		R_{E124}, % из 25мл		$m_{\text{сорб}},$ мг	R_{E122}, % из 50мл		R_{E124}, % из 50мл	
	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ		МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ХТЗ
8	96 ± 1	85 ± 3	97 ± 1	98 ± 2	8	93 ± 2	86 ± 2	93 ± 2	90 ± 3
18	98 ± 2	92 ± 2	99 ± 2	100 ± 2	18	95 ± 2	91 ± 2	96 ± 3	94 ± 2
26	99 ± 2	95 ± 2	99 ± 2	99 ± 1	25	97 ± 3	94 ± 3	99 ± 2	96 ± 2
30	100 ± 2	99 ± 1	100 ± 2	100 ± 2	33	99 ± 2	96 ± 2	99 ± 1	97 ± 2

$C_{\text{крас.}} 8 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, и из 50 мл $C_{\text{крас.}} 4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, время десорбции 30 мин. (E129 и E151), время десорбции 15 мин (E102, E110, E122 и E124) $T = 298 \text{ К}$ ($n = 3, P = 0.95$), объем элюата 4 мл, механическое перемешивание

Таблица 4.16. Зависимость lgD , K от массы сорбента, при концентрировании из 25мл $C_{крас.} \cdot 10^{-7} M$ в объем элюата 4 мл $T = 298 K$, время десорбции 30мин. (E151 и E129), время десорбции 15мин. (E110, E122 и E124), ($n = 3$, $P = 0.95$)

$m_{сорб},$ мг	E 151 на $Fe_3O_4@ПЭИ$		E151 на $Fe_3O_4@ХТЗ$		$m_{сорб},$ мг	E129 на $Fe_3O_4@ПЭИ$		E129 на $Fe_3O_4@ХТЗ$	
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$		lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
8	4.7 ± 0.1	3 ± 1	3.9 ± 0.2	2 ± 2	8	4.6 ± 0.2	3 ± 1	$4.1 \pm 0,1$	3 ± 2
13	4.7 ± 0.2	2 ± 2	3.9 ± 0.2	2 ± 3	13	4.5 ± 0.2	2 ± 2	$4.2 \pm 0,3$	2 ± 2
18	4.9 ± 0.2	1 ± 3	4.5 ± 0.1	1 ± 2	18	4.6 ± 0.1	1 ± 2	$4.3 \pm 0,3$	1 ± 2
23	6.0 ± 0.2	1 ± 2	4.5 ± 0.2	1 ± 2	23	4.6 ± 0.2	1 ± 3	$4.9 \pm 0,3$	1 ± 3
26	6.0 ± 0.3	1 ± 3	4.8 ± 0.3	0.9 ± 2	25	5.7 ± 0.2	1 ± 2	$4.9 \pm 0,2$	1 ± 3
30	6.0 ± 0.1	0.8 ± 2	4.6 ± 0.2	0.8 ± 1	33	5.1 ± 0.3	0.8 ± 3	$4.5 \pm 0,2$	0.8 ± 2
$m_{сорб},$ мг	E102 на $Fe_3O_4@ПЭИ$		E102 на $Fe_3O_4@ХТЗ$		$m_{сорб},$ мг	E110 на $Fe_3O_4@ПЭИ$		E110 на $Fe_3O_4@ХТЗ$	
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$		lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
8	4.5 ± 0.1	3 ± 2	4.6 ± 0.2	3 ± 2	8	4.4 ± 0.1	3 ± 2	4.3 ± 0.2	3 ± 2
18	4.6 ± 0.3	1 ± 2	4.4 ± 0.1	1 ± 2	18	4.3 ± 0.3	1 ± 2	4.1 ± 0.1	1 ± 2
26	4.7 ± 0.2	0.9 ± 1	4.5 ± 0.1	0.9 ± 1	25	4.4 ± 0.2	0.9 ± 3	4.2 ± 0.2	0.9 ± 2
30	6.9 ± 0.2	0.6 ± 1	6.9 ± 0.2	0.8 ± 2	33	5.9 ± 0.2	0.8 ± 2	4.4 ± 0.2	0.8 ± 1
$m_{сорб},$ мг	E122 на $Fe_3O_4@ПЭИ$		E122 на $Fe_3O_4@ХТЗ$		$m_{сорб},$ мг	E124 на $Fe_3O_4@ПЭИ$		E124 на $Fe_3O_4@ХТЗ$	
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$		lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
8	4.8 ± 0.2	3 ± 2	4.3 ± 0.1	3 ± 2	8	5.0 ± 0.2	3 ± 1	5.2 ± 0.2	3 ± 2
18	4.9 ± 0.1	1 ± 2	4.2 ± 0.2	1 ± 2	18	5.1 ± 0.1	1 ± 2	7.1 ± 0.2	1 ± 3
26	5.0 ± 0.2	1 ± 2	8.0 ± 0.3	1 ± 3	25	5.0 ± 0.2	1 ± 2	6.0 ± 0.3	1 ± 2
30	5.9 ± 0.3	0.6 ± 3	7.9 ± 0.1	0.8 ± 2	33	6.9 ± 0.3	0.6 ± 3	6.9 ± 0.1	0.6 ± 2

Таблица 4.17. Зависимость $\lg D$, K от массы сорбента, при концентрировании из 50мл $C_{\text{крас.}} \cdot 10^{-7} \text{М}$ в объем элюата 4 мл $T = 298 \text{ К}$, время десорбции 30мин. (Е151 и Е129), время десорбции 15мин. (Е110, Е122 и Е124), ($n = 3$, $P = 0.95$)

$m_{\text{сорб}},$ мг	Е 151 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		Е151 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$		$m_{\text{сорб}},$ мг	Е129 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		Е129 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$	
	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$		$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$
8	4.9 ± 0.2	6 ± 2	4.1 ± 0.1	4 ± 1	8	4.1 ± 0.1	4 ± 1	4.4 ± 0.2	5 ± 2
13	4.9 ± 0.3	4 ± 2	4.1 ± 0.2	3 ± 2	13	4.1 ± 0.4	3 ± 2	4.3 ± 0.3	3 ± 3
18	4.9 ± 0.2	3 ± 1	4.2 ± 0.3	2 ± 3	18	4.4 ± 0.2	3 ± 3	4.7 ± 0.1	3 ± 2
23	5.0 ± 0.2	2 ± 3	4.5 ± 0.3	2 ± 3	23	4.5 ± 0.2	2 ± 3	4.8 ± 0.2	2 ± 1
26	5.3 ± 0.1	2 ± 1	5.0 ± 0.2	2 ± 3	25	5.3 ± 0.2	2 ± 2	5.3 ± 0.2	2 ± 2
30	6.2 ± 0.2	2 ± 2	6.2 ± 0.3	2 ± 3	33	6.2 ± 0.2	2 ± 3	6.2 ± 0.1	2 ± 3
$m_{\text{сорб}},$ мг	Е102 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		Е102 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$		$m_{\text{сорб}},$ мг	Е110 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		Е110 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$	
	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$		$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$
8	4.8 ± 0.1	6 ± 2	4.9 ± 0.2	6 ± 2	8	4.6 ± 0.1	6 ± 2	4.5 ± 0.2	5 ± 2
18	4.6 ± 0.3	3 ± 2	4.5 ± 0.1	3 ± 2	18	4.4 ± 0.3	3 ± 2	4.3 ± 0.1	2 ± 2
26	4.8 ± 0.2	2 ± 1	4.6 ± 0.1	2 ± 3	25	4.5 ± 0.2	2 ± 3	4.3 ± 0.2	2 ± 2
30	5.2 ± 0.2	2 ± 1	4.9 ± 0.2	2 ± 2	33	4.9 ± 0.2	2 ± 2	4.5 ± 0.2	2 ± 1
$m_{\text{сорб}},$ мг	Е122 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		Е122 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$		$m_{\text{сорб}},$ мг	Е124 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		Е124 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ХТЗ}$	
	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$		$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$	$\lg D$	$K \cdot 10^{-2}$
8	4.9 ± 0.2	6 ± 2	4.6 ± 0.1	6 ± 2	8	4.9 ± 0.2	6 ± 1	4.8 ± 0.2	6 ± 2
18	4.7 ± 0.1	3 ± 2	4.4 ± 0.2	3 ± 2	18	4.8 ± 0.1	3 ± 2	4.6 ± 0.2	3 ± 3
26	4.8 ± 0.2	2 ± 2	4.5 ± 0.3	2 ± 3	25	5.3 ± 0.2	2 ± 2	4.7 ± 0.3	2 ± 2
30	5.2 ± 0.3	2 ± 3	4.6 ± 0.1	2 ± 2	33	6.2 ± 0.3	2 ± 3	4.7 ± 0.1	2 ± 2

Таблица 4.18. Влияние *массы магнитного сорбента* на степень извлечения (**R, %**) пищевых азокрасителей добавлением 0. 1М NaOH (E151 и E129) при концентрировании из 200 мл $C_{\text{крас.}} \cdot 10^{-7}$ М, и из 300 мл $C_{\text{крас.}} \cdot 7 \cdot 10^{-8}$ М, время десорбции 30 мин (E151), время десорбции 15 мин (E110, E122 и E124) для 300 мл и время десорбции 30 мин для 300 мл, $T = 298\text{K}$ ($n = 3$, $P = 0.95$), объем элюата 4 мл, механическое перемешивание

$m_{\text{сорб}}, \text{мг}$	200 мл				300 мл	
	$R_{\text{E110}}, \%$	$R_{\text{E122}}, \%$	$R_{\text{E124}}, \%$	$R_{\text{E151}}, \%$	$R_{\text{E110}}, \%$	$R_{\text{E122}}, \%$
	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ПЭИ	МНЧ-ПЭИ
8	61 ± 4	65 ± 4	78 ± 5	81 ± 5	77 ± 5	83 ± 4
18	82 ± 4	85 ± 5	88 ± 4	89 ± 5	86 ± 4	89 ± 5
26	90 ± 5	94 ± 4	96 ± 4	95 ± 4	91 ± 4	94 ± 4
39	96 ± 4	97 ± 3	98 ± 3	98 ± 3	96 ± 4	97 ± 5

Таблица 4.19. Зависимость *lgD, K от массы сорбента*, при концентрировании из 200 и 300мл $C_{\text{крас.}} \cdot 10^{-7}$ и $7 \cdot 10^{-8}$ М в объем элюата 4 мл $T = 298\text{ K}$, время контакта фаз 15 и 30 минут, ($n = 3$, $P = 0.95$)

200 мл					300 мл			
$m_{\text{сорб}}, \text{мг}$	E110 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		E122 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		E110 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		E122 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$	
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
8	4.6 ± 0.3	16 ± 3	4.7 ± 0.4	17 ± 3	5.1 ± 0.3	30 ± 5	5.3 ± 0.4	32 ± 5
18	4.7 ± 0.3	9 ± 4	4.8 ± 0.3	9 ± 4	5.0 ± 0.4	14 ± 3	5.1 ± 0.4	15 ± 4
26	4.8 ± 0.4	7 ± 3	5.1 ± 0.2	7 ± 4	5.1 ± 0.2	11 ± 3	5.3 ± 0.3	11 ± 3
39	5.2 ± 0.2	6 ± 2	5.3 ± 0.3	6 ± 3	5.4 ± 0.3	10 ± 2	5.5 ± 0.3	10 ± 3
$m_{\text{сорб}}, \text{мг}$	E124 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$		E151 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ПЭИ}$					
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$				
8	5.0 ± 0.4	20 ± 4	5.0 ± 0.3	21 ± 4				
18	4.9 ± 0.4	10 ± 3	4.9 ± 0.3	10 ± 3				
26	5.3 ± 0.3	7 ± 3	5.2 ± 0.2	7 ± 2				
39	5.5 ± 0.3	7 ± 4	5.5 ± 0.3	7 ± 3				

Таблица 4.20. Метрологические характеристики определения пищевых азокрасителей с применением МТФЭ

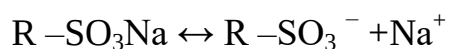
Краситель	Сорбент	LDR мкг/мл (50 мл)	R ²	LOD нг/мл (50 мл)	LOQ нг/мл (50 мл)	R, (%)
E129	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.040–0.40	0.9993	1.1	3.5	98
	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		0.9990	4.6	15	97
E151	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.035–0.70	0.9996	3.4	11	98
	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		0.9992	3.5	12	97
E102	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.043–0.43	0.9991	0.7	2.4	97
	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		0.9983	2.2	7	98
E110	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.036–0.36	0.9952	4.3	14	97
	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		0.9971	6.2	22	96
E122	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.040–0.40	0.9993	2.8	9.2	98
	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		0.9995	4.2	14	98
E124	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.048–0.48	0.9984	3.4	11	97
	Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		0.9988	5.0	17	97

Таблица 4.21. Метрологические характеристики определения пищевых азокрасителей с применением МТФЭ

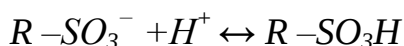
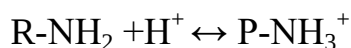
Краситель	Сорбент	LDR, мкг/мл (200 мл)	LOD нг/мл (200 мл)	LOQ нг/мл (200 мл)	R, (%)
E110	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.009–0.09	1.03	3.4	96
E122	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.010–0.10	0.7	2.2	97
E124	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.012–0.12	0.8	2.7	98
E151	Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	0.009–0.18	0.8	2.7	98

Предполагаемый механизм адсорбции синтетических азокрасителей.

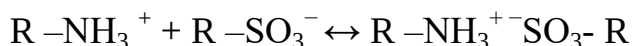
Механизм адсорбции сульфосодержащих красителей на МНЧ, модифицированных ХТЗ, ПЭИ и ЦТА, основан комплексе взаимодействий (электростатических, донорно-акцепторных, гидрофобных, Н-связи, π - π -взаимодействиях), среди которых электростатические должны играть превалирующую роль. В водном растворе сульфогруппы синтетического азокрасителя при $\text{pH} > 1$ ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) диссоциируют и преобразуются в (анионный ион) анион красителя.



Аминогруппы ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{N}$) азотсодержащих полиэлектролитов МНЧ протонируются в кислой среде по следующей реакции:



В результате движущей силой сорбции является электростатическое между противоположно заряженными центрами полиэлектролита или КПАВ и сульфогруппами красителя



С увеличением pH количество протонированных $-\text{NH}_2$ -групп снижается, а количество OH^- ионов растет, вследствие чего гидроксид-ионы вытесняют сульфогруппы с поверхности МНЧ и степень извлечения аналита при высоких pH должна уменьшаться. Уменьшение значения степени будет зависеть от возможности участия во взаимодействии других, перечисленных выше, других видов взаимодействий. При присутствии в молекуле красителя

$-\text{COOH}$ или $-\text{OH}$ групп образование аниона красителя и возможность электростатических взаимодействий будет сильно зависеть от pH раствора и сдвигать в область более высоких значений pH . Это связано с тем, что $-\text{COOH}$ -группа начинает диссоциировать после pH 5-6, а OH -группы, в

отсутствие в молекуле электроноакцепторных заместителей ($-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}\dots$), после pH 8-10.

Выводы по главе 4

1. Исследована сорбция азокрасителей на МНЧ магнетита, модифицированных хитозаном, полиэтиленимином и ЦТАБ. Показано, что во всех случаях в сорбции определяющую роль играют электростатические взаимодействия между отрицательно заряженными при диссоциации сульфогруппами пищевых азокрасителей и катионными протонированными аминогруппами полимеров.

2. Исследовано влияние pH среды на ζ -потенциал, характеризующий заряд наночастиц. Показано, что природа полиэлектролита влияет на положение изоэлектрической точки и плато интервала pH с постоянным значением потенциала. Модификация молекулами ХТЗ в интервале pH 3-5 увеличивает значение положительного ζ –потенциала исходных МНЧ в 1.5 – 2 раза и стабилизирует его величину, однако положение изоэлектрической точки сдвигается в область большего значения pH всего на 0.5 единицы pH. Более радикально влияет модификация ПЭИ и ЦТАБ при которой абсолютная величина положительного потенциала наночастиц на 5-8 мВ меньше, чем с ХТЗ, но интервал постоянных положительных значений на 2 ед. шире, чем с ХТЗ (pH 3 – 7 с ПЭИ и 3-5 с ХТЗ). Модификация ПАК и ДДС сильно сдвигает значения изоэлектрической точки частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ в сторону низких значений pH, а также приводит к появлению отрицательного поверхностного заряда на МНЧ. Таким образом, модификация ПЭИ расширяет интервал pH, в котором электростатические взаимодействия могут играть определяющую роль при сорбции анионов красителей, а ПАК для катионных.

3. Спектрофотометрическим методом по остаточной концентрации азокрасителей в надосадочной жидкости исследовано влияние pH среды, времени контакта фаз, массы сорбента и концентрации азокрасителей на

степень извлечения пищевых E102, E110, E122, E124, E129 и E151 и других азокрасителей МО, МК, МЖ, ХИ и ФАДПА на Fe_3O_4 , модифицированными ХТЗ и ПЭИ. Показано, что во всех случаях зависимость степень извлечения красителей зависит от величины рН. При этом наибольшая степень извлечения наблюдается при значениях рН на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (E102 и ФАДПА рН 5, E110, E122, E151 и МЖ рН 7, E124 и E129 рН 6, МО рН 3, МК рН , ХИ рН 8), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (ХИ и МО рН3, ФАДПА рН 4, E102 и МК рН 5, E124 рН 7, E110, E122, E129 и E151 рН8, МЖ рН 11) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ (МО, МЖ, ХИ рН 10, МК рН 11, ФАДПА рН 9). Для сорбции на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ интервалы рН количественного извлечения значительно шире, так для E151 это рН 7 – 8, а для E129 рН 6 – 9. Это связано с присутствием в молекуле ПЭИ первичных, вторичных и третичных аминогрупп, протонирование которых протекает в широком интервале рН от 10 до 5.

4. Увеличение времени контакта фаз приводит к возрастанию степени извлечения. При этом наибольший рост степени извлечения происходит в первые 10 мин., достигая максимума к 20 мин. и далее не меняется, достигая 98-99% для E151 и 94-95% для E129, для азокрасителей E102, E110, E122 и E124 максимальная степень извлечения достигается к 10 мин. на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и 5 мин. на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$. Увеличение массы сорбента в интервале концентрации азокрасителей от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-5}$ М увеличивает степень извлечения красителя, достигая наибольших значений при 4.5мг для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и 4.3мг для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ для E129 и E151, для E102, E110 и E122 и E124 2.9 мг на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ 2.7 мг на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, соответственно.

5. Оптимальные условия для количественного извлечения азокрасителей составили: на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$: МО рН3 - 93%, 20 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг (элюат 0.1М NaOH – 3мл); МК рН 5 - 85%, 60 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 9 мг (элюат 0.1М NaOH и АЦН– 3мл); МЖ рН 7 – 70%, 60 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 11.3 мг; ХИ рН8 – 90%, 30 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 9 мг и ФАДПА рН5 – 80%, 15 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.7 мг; на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$: МО рН3 -96%, 20 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 9 мг; МК рН5 – 95%, 60 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 10.4 мг; МЖ рН11 - 89%, 60 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 10.8 мг; ХИ рН3 – 96%, 30 мин.,

$m_{\text{сорб.}}$ 4.3 мг; ФАДПА рН4 – 90%, 5 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 4.3 мг (элюат АЦН – 3мл для МЖ, ХИ и ФАДПА на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, соответственно); на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$: МО, ХИ, МЖ - рН 10, 5, 5, 10 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.6, 4.1, 4.1 мг; МК рН 11, 10 мин. $m_{\text{сорб.}}$ 4.1 мг; ФАДПА рН 9, 5 мин., $m_{\text{сорб.}}$ 2.6 мг (элюат АЦН-3мл для МО, МК, МЖ, ХИ и ФАДПА).

6. Установлено, что сорбция пищевых азокрасителей на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ удовлетворительно описывается преимущественно моделью Ленгмюра (R^2 равен 0.995...1.00), следовательно, он относится к случаю мономолекулярной адсорбции, при которой на одном активном центре магнетита будет сорбироваться одна молекула красителя и взаимодействие между адсорбированными молекулами будет отсутствовать. Максимальная сорбционная емкость для E102, E110, E122, E124, E129 и E151 составляют на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ для E102, E110, E122, E124, E129 и E151 составляют 104, 57, 142, 139, 83 и 119 мг/г, соответственно; на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ 176, 150, 151, 204, 98 и 189 мг/г, соответственно. Сорбционная емкость красителей, содержащих основные группы, (МО, МЖ, ХИ, ФАДПА) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ – 44, 6.0, 6.0, 46 мг/г; на (МК, МЖ, ХИ, ФАДПА) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ - 20, 18, 33, 56 мг/г; (МО, МК, МЖ, ХИ, ФАДПА) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ - 47, 34, 24, 57, 26 мг/г, соответственно.

7. Исследована десорбция азокрасителей с МНЧ магнетита и возможность регенерации и многократного использования сорбентов, модифицированных катионными полиэлектролитами. Показано, что для данных пищевых азокрасителей наибольшая степень их десорбции наблюдается при использовании в качестве элюента водного раствора NaOH с концентрацией 0.1 М. Степень десорбции при этом достигает 95-98%. Для азокрасителей МО, МК в качестве десорбирующего раствора можно применять 0.1М NaOH и АЦН, для МЖ, ХИ и ФАДПА - АЦН.

8. Изучена возможность применения модифицированных МНЧ для концентрирования азокрасителей при варьировании объемов их растворов и массы сорбента. Наибольшая степень извлечения красителей в интервале концентраций $10^{-8} - 10^{-5}$ М достигается при массе модифицированных МНЧ

13 мг. Предложен способ, позволяющий проводить концентрирование пищевых азокрасителей в 75 раз. Рассчитаны значения коэффициентов концентрирования, которые изменяются в интервале $(1.6 - 3.2) \cdot 10^3$ и коэффициенты распределения $\lg D$ 4.6-5.5.

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В ОБЪЕКТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА МНЧ

Пищевые красители применяют в самых разнообразных видах пищевых продуктов, нами для оценки практического применения сорбции на МНЧ были выбраны напитки, сиропы и таблетки для приготовления напитков. Для разработки методики определения пищевых азокрасителей в безалкогольных напитках с применением сорбционного концентрирования на МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ исследовали мешающее влияние компонентов раствора на степень извлечения аналита и на основе этого корректировали найденные ранее оптимальные параметры сорбции.

Одним из важнейших компонентов напитков, которые могут влиять на адсорбцию азокрасителей, является лимонная кислота (ЛК) Е330, применяемая для регулирования кислотности вкусовых качеств продукта, при этом кислотность среды чаще всего находится в интервале рН 3-4. Допустимая дозировка лимонной кислоты в производстве безалкогольных тонизирующих и прохладительных напитков составляет 0.2–1.0%, что соответствует массовой концентрации 2–10 г/л. Влияние лимонной кислоты на степень извлечения азокрасителей на модифицированных МНЧ оценивали с учетом используемых условий в средах (соотношение $C_{\text{крас.}}/C_{\text{лим.кисл.}}$) с кислотностью рН 8 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ и рН 6 для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$ (диссоциация ЛК $\text{pK}_{\text{a}1} = 3.13$) и используя найденные ранее оптимальные параметры адсорбции. Результаты эксперимента приведены на рис. 5.1

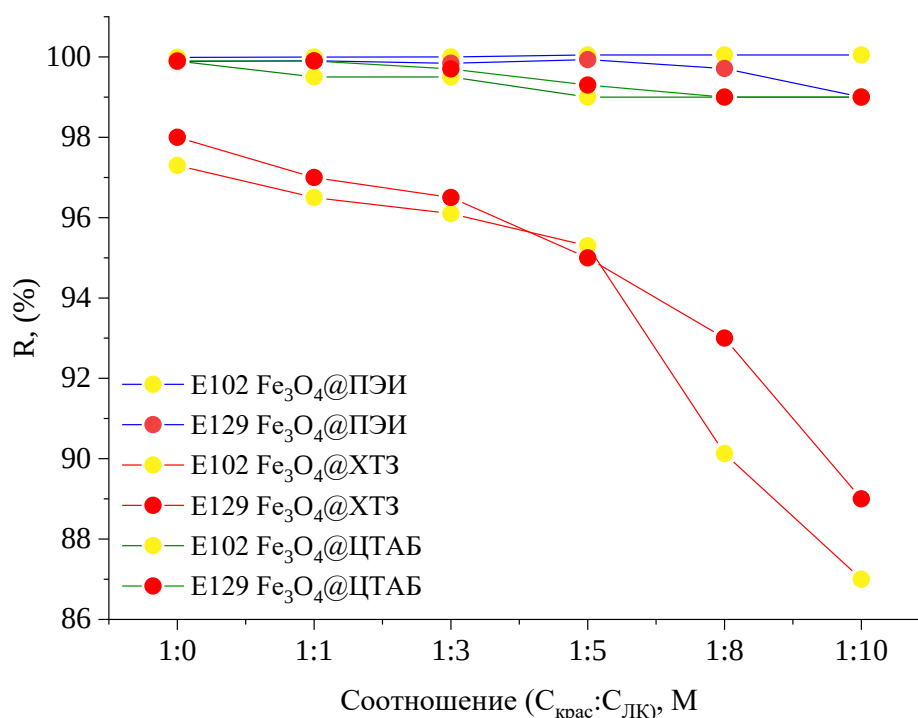


Рис. 5.1. Влияние концентрации лимонной кислоты на степень извлечения азокрасителей (E102 и E129) на Fe₃O₄@ПЭИ (pH8); Fe₃O₄@ХТЗ (pH6) и Fe₃O₄@ЦТАБ (pH8); t = 5 мин., C_{красит} = 10 μM, m_{МНЧ-ПЭИ} 4.5 мг для E129 и 2.9 мг для E102; n=3, P=0.95.

Из рисунка 5.1 видно, что в пробах с кислотностью среды pH 8 ЛК не мешала на адсорбцию пищевых азокрасителей, для пробы с pH6 степень извлечения уменьшилась на 10%. Таким образом, определение пищевых азокрасителей с применением МТФЭ на МНЧ Fe₃O₄@ПЭИ и Fe₃O₄@ЦТАБ в безалкогольных газированных напитках можно проводить в ранее найденных оптимальных условиях.

5.1 Сорбционно-спектрофотометрическое определение некоторых пищевых азокрасителей

Для определения пищевых азокрасителей с применением МТФЭ на МНЧ Fe₃O₄@ПЭИ выбрали пищевые объекты, содержащие только один краситель E129 в сиропе для кофе «DOLCE PRIMAVERA» с ароматом Бабл гам («Энерджи кофе» ООО, Россия), E110 – в мультивитамине «Наас

апельсин» (PezProduction Europe Kft., Венгрия), E102 «Mountain Dew» и E122 в пастилках «Доктор мом» (Юник Фармасьютикал Лабораториз, Индия) со вкусом малины. Оценку правильности результатов проводили параллельным определением пищевых азокрасителей в объектах прямым спектрофотометрическим методом без концентрирования по методу добавок (таблица 5.1).

Таблица 5.1 Определение азокрасителей в пищевых объектах методом добавок с применением МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ ($n=3$, $P=0.95$)).

Объект анализа	Краситель	Метод прямой СФМ	Sr, %	СФМ метод добавок		Метод МТФЭ	Sr, %
		С, мг/л		С _{доб} , мг/л	С _х , мг/л	С _х , мг/л	
Сироп «DOLCE PRIMAVERA» с ароматом Бабл-Гам»	E129	0.71±0.05	2.8	0	0.70 ± 0.10	0.70±0.04	5.7
				4.63	5.3 ± 0.4		
				10.7	11 ± 1		
				20.0	21 ± 2		
Напиток «Mountain Dew»	E102	2.0±0.6	13	0	0.97± 0.20	1.9±0.3	6.7
				8.81	9.7 ± 0.5		
				16.3	17 ± 3		
				32.8	33 ± 2		
Объект анализа	Краситель	Метод прямой СФМ	Sr, %	СФМ метод добавок		Метод МТФЭ	Sr, %
		С, мг/г		С _{доб} , мг/г	С _х , мг/г	С _х , мг/г	
Пастилки «Доктор Мом» со вкусом малины	E122	0.10±0.01	10	0	0.01 ± 0.02	0.09±0.03	11
				5.03	5.1 ± 0.4		
				9.97	10.3 ± 0.8		
				15	15 ± 2		
Мультивитамин «Naas апельсин»	E110	396 ± 10	1.2	0	394 ± 3	393±12	1.0
				41.4	435 ± 4		

Из таблицы 5.1 видно, что стандартное отклонение при анализе определении красителей в пищевых объектах сиропе «DOLCE PRIMAVERA»

с ароматом Бабл-Гам», мультивитамине «Наас апельсин», напиток «Mountain Dew», пастилках «Доктор Мом» не превышало 15%. Таким образом, разработанная методика с применением сорбционного концентрирования на наночастицах магнетита, модифицированных ПЭИ, применима для определения пищевых азокрасителей E129, E122, E110 и E102.

5.2 Сорбционно-хроматографическое определение пищевых азокрасителей в их смеси

Некоторые пищевые объекты имеют сложный состав, поэтому для определения красителей рекомендуют метод ВЭЖХ. Этот подход мы использовали для определения E102 в шипучих таблетках «Vitascience Витамин С» (Стоянович Фарм ДОО, Сербия) и безалкогольном газированном напитке «Тархун» (Черноголовка, Россия), E110 – в составе капсулы лекарственного препарата «Арбидол» (ОАО "Фармстандарт-Лексредства", Россия), E129 – сироп «Monin» со вкусом Гренадин (Россия). Для пробоподготовки шипучие таблетки растворяли в дистиллированной воде, согласно инструкции на упаковке. Таблетки «Vitascience Витамин С» растворяли в 200 мл, растворы центрифугировали для удаления взвешенных частиц. Условия хроматографирования приведены в разделе 2.4.11.

Время выхода красителей из колонки составило: Тартразин (E102) – 17.9 мин.; Желтый «солнечный закат» (E110) – 24.9 мин.; Понсо-4R (E124) – 21.1 мин.; Азорубин (E122) – 30.2 мин.; Очаровательный красный (E129) – 25.0 мин. (рис.5.2). Правильность результатов проверяли методом «введено-найдено», а также сравнением полученных результатов с прямым определением методом ВЭЖХ без концентрирования. Результаты представлены в табл. 5.2 и 5.3.

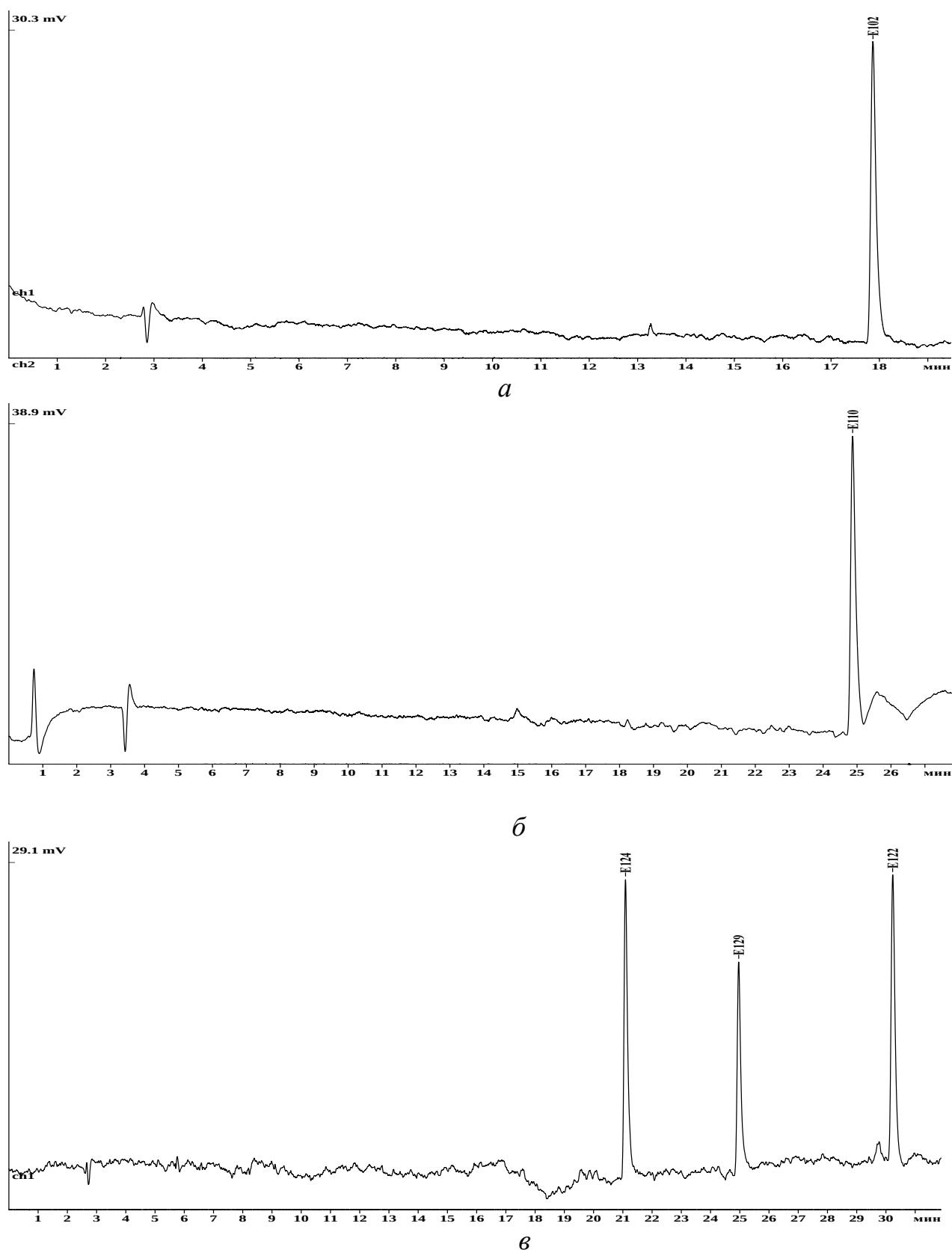


Рис. 5.2. Хроматограммы разделения смеси стандартных растворов азокрасителей на колонке «Phenomenex» Luna 5u C18 (2) $C_{\text{крас.}}$ (E102 а и E110 б) = 0.25 мкг/мл, $C_{\text{крас.}}$ (E122, E124 и E129, в) = 1.5 мкг/мл, λ = 427, 484 и 510 нм.

Таблица 5.2 Результаты определения азокрасителей E102, E110, и E129 в пищевых объектах ($F_{\text{табл.}} = 19.0$; $t_{\text{табл.}} = 4.3$; $n=3$, $P=0.95$).

Объект анализа	Краситель	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Найдено в добавке, мг/л	Sr, %
Напиток «Тархун»	E102	0	6.3 ± 0.9	-	5.9
		1.3	7.5 ± 1.0	1.2	5.3
		6	12 ± 3	5.7	7.7
		15	21 ± 2	14.7	9.5
Сироп «Мопin» со вкусом Гренадин	E129	0	7 ± 1	-	5.9
		1.7	9 ± 2	2	9.5
		7	14 ± 4	7	11
		16	22 ± 5	15	9.1
Объект анализа	Краситель	Введено, мг/г	Найдено, мг/г	Найдено в добавке, мг/л	Sr, %
Таблетки (капсулы) Арбидол	E110	0	0.07 ± 0.02	-	12
		0.129	0.19 ± 0.04	0.12	9.6
		0.374	0.43 ± 0.07	0.36	7.0
Шипучие таблетки БАД «Витамин С»	E102	0	18 ± 4	-	9.3
		22	39 ± 4	21	3.5
		44	60 ± 7	42	3.4

Из таблицы 5.3 видно, что между результатами, полученными спектрофотометрическим методом с применением сорбционного концентрирования на наночастицах магнетита, модифицированных ПЭИ, и ВЭЖХ нет статистически значимого различия, стандартное отклонение не превышало 15%. Разработанная методика подходит для определения содержания Желтого «Солнечного заката» в капсулах «Арбидол». И перспективна для анализа данного азокрасителя в других лекарственных препаратах.

Таблица 5.3 Результаты определения E102, E110 и E129 в пищевых объектах ($F_{\text{табл.}} = 19$; $t_{\text{табл.}} = 4.3$; $n=3$, $P=0.95$).

Объект анализа	Краситель	Разработанная методика (СФМ+МТФЭ), мг/л	Sr, %	ВЭЖХ, мг/л	Sr, %	Критерий	
						$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
Напиток «Тархун»	E102	25 ± 3	5.1	25 ± 1	4.0	10	0.73
Сироп «Monin» со вкусом Гренадин	E129	332 ± 12	1.5	329 ± 11	1.4	1.2	0.67
Объект анализа	Краситель	Разработанная методика (СФМ+МТФЭ), мг/г	Sr, %	ВЭЖХ, мг/г	Sr, %	Критерий	
						$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
Таблетки (капсулы) Арбидол	E110	0.07 ± 0.02	12	0.07 ± 0.01	11	1.1	0.20
Шипучие таблетки БАД «Витамин С»	E102	18 ± 4	9.1	18 ± 3	6.6	1.4	0.14

5.3 Хемометрический подход к сорбционно-спектрометрическому определению азокрасителей в их смеси без предварительного разделения

Хемометрический подход позволяет определять компоненты в их смеси без хроматографического разделения, что сокращает время анализа объекта. Для построения регрессионной модели использовали метод PLS Regression, который реализуется в вариантах PLS1 и PLS2. Алгоритм PLS1 рассматривает значения концентраций только одного аналита. Все другие данные интерпретируются как распределение, т.е. концентрационная Y-матрица является вектором.

В алгоритме PLS2 для построения модели используют концентрации всех компонент системы. Для анализа объекта проводят одновременное определение всех веществ, прошедших калибровку. В отличие от калибровки PLS1, все данные концентрационной матрицы должны коррелировать с данными спектральной матрицы, вследствие чего предсказание PLS2 менее

информативно, чем PLS1. Таким образом, предпочтительным механизмом проведения калибровки является PLS1, который применялся в настоящей работе. Кроме того, известны литературные источники, где PLS1 успешно применяли при анализе многокомпонентной системы [180].

Для применения метода частичных проекций наименьших квадратов на латентные структуры к системе, реализуемой в настоящей работе, проводили сорбцию смесей E122:E124 (табл. 2.4), E122:E124:E129 (табл. 2.5) E102:E110 (табл. 2.6) и E102:E110 (табл. 2.7) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ в 0.1 М NaOH и на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$ в ацетонитриле (АЦН) при различных соотношениях. Магнитный сорбент отделяли от надосадочной жидкости с помощью внешнего магнитного поля и измеряли электронные спектры поглощения в диапазоне 250-850 нм ($n=3$, $R=0.95$). Расчеты и обработку данных проводили по программе Microsoft Excel с надстройками [180]. Для получения конечного результата были созданы матрицы данных, в которые входили измеренные электронные спектры поглощения водных растворов азокрасителей и их концентрации. Исходные матрицы данных состояли из обучающего и тестового наборов. Предварительная обработка полученных данных состояла в варьировании и, в конечном итоге, сокращении диапазона длин волн. Анализ электронных спектров поглощения смесей азокрасителей показал, что наиболее информативной областью является диапазон 330-630 нм для смесей E102:E122 и E122:E124, 330-570 нм – E110:E102, 360-650 нм E122:E124:E129. Синтетические азокрасители E122, E124 определяли в сиропе для кофе «ProffSygur» со вкусом Гренадин (ООО «ПРОФСИРОП», Россия) при совместном присутствии, E102 и E110 – в сиропе для кофе «PROFESSIONAL SYRUPS» с ароматом Ваниль («Barinoff», Россия), E122 и E124 – в витаминном энергетическом (спортивном) напитке «Guarana Light» со вкусом вишни (XXL Power, Россия), E110 – в мультивитамине «Naas апельсин» (PezProduction Europe Kft., Венгрия), E122 и E124 – в шипучих таблетках «Vitascience Mg» и «Vitascience Fe» (Стоянович Фарм ДОО, Сербия).

В таблице 5.4 приведены результаты количественного определения пищевых красителей в реальных объектах с помощью разработанной сорбционно-спектрометрической методики с применением метода PLS1 в сравнении с методикой ВЭЖХ.

Таблица 5.4 Результаты определения красителей E102, E110, E122 и E124 в пищевых объектах ($F_{\text{табл.}} = 19$; $t_{\text{табл.}} = 4.3$; $n=3$, $P=0.95$)

Объект анализа	Краситель	Методика (СФМ+МТФЭ+ PLS1)		Метод ВЭЖХ		Критерий	
		C, мг/г	S _r %	x±Δx, мг/г	S _r %	F _{эксп}	t _{эксп}
Шипучие таблетки «Vitascience Mg»	E124	107 ± 10	3.7	106 ± 7	2.4	2.8	0.21
	E122	48 ± 8	6.3	49 ± 3	2.6	5.3	0.48
Шипучие таблетки «Vitascience Fe»	E124	76 ± 12	6.6	79 ± 4	2.1	8.7	0.86
	E122	15 ± 2	5.3	15 ± 2	4.7	1.3	0.13
Объект анализа	Краситель	Методика (СФМ+МТФЭ+ PLS1)		Метод ВЭЖХ		Критерий	
		C, мг/л	S _r %	x±Δx, мг/л	S _r %	F _{эксп}	t _{эксп}
Сироп «ProffSyrup» Гренадин	E124	145 ± 12	3.4	148 ± 6	1.6	4.3	0.84
	E122	130 ± 10	3.1	127 ± 7	2.1	2.2	0.85
Сироп «PROFESSIONAL SYRUPS» с ароматом Ваниль	E102	6 ± 2	13	5 ± 1	7.4	3.1	0.39
	E110	2.5 ± 0.9	14	2.7 ± 0.8	11	1.2	0.57
Напиток «Guarana Light» со вкусом вишни	E122	141 ± 6	4.2	143 ± 6	1.7	6.3	0.39
	E124	41 ± 3	6.4	42 ± 3	3.1	4.0	0.63

Как видно из данных табл. 5.4, полученные значения F- и t- критериев, меньше соответствующих табличных, что подтверждает правильность результатов по предложенной хемо-сорбционно-спектрометрической

методике определения красителей в их смеси без предварительного разделения методом ВЭЖХ. Погрешность определения не превышает 15%.

Поэтому полученные результаты позволяют применить метод PLS1 для количественного определения пищевых красителей. Такие погрешности определения могут быть вызваны, например, неполным извлечением красителей сорбентом из раствора и др.

Перспективы

Фальсификация красителей представляет важную проблему, поэтому, качественный и количественный состав красителей нужно контролировать. Концентрация красителей в объекте часто невелика, поэтому требуется их концентрирование.

Кроме азосоединений нами проведены предварительные исследования по сорбции на МНЧ с указанными видами модификаторов следующих классов красителей:

- ксантовых красителей кислотного типа (флуоресцеин (ФЛ), эозин (ЭО), эритрозин (ЭРТ));
- ксантовых красителей основного типа (родамин С (РС) и родамин 6Ж (Р6Ж));
- основных трифенилметановых красителей (кристаллический фиолетовый (КФ), метиловый зеленый (МЗ));

Кислотные ксантовые красители являются производными гетероциклического соединения ксантена. Наиболее известны флуоресцеин и его производные. Введение в молекулу атомов галогена (Br, I) увеличивает гидрофобность молекулы углубляет и усиливает окраску. Производные флуоресцеина применяют в биологии, гидрогеологии, пищевой, бытовой и аналитической химии, фармацевтике и других областях. В связи с этим необходима разработка методов их концентрирования и определения.

Кислотные ксантеновые красители ФЛ, ЭО и ЭРТ сорбировали на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$, а основные катионные красители РС, Р6Ж и КФ сорбировали на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПАК}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ДДС}$.

Спектрофотометрическим методом изучены факторы, определяющие сорбцию синтетических катионных и ксантеновых красителей на МНЧ, в частности значение pH среды, масса сорбента, время перемешивания, концентрация красителя проводили. Предварительно в диапазоне pH 3-11 изучали влияние кислотности раствора на спектры поглощения всех трёх красителей. Установлено, что максимумы спектров поглощения основных красителей в указанном интервале pH практически не изменяются. Взаимодействие в системе основной краситель-ПАК и основные краситель-ДДС очень слабо изменяет спектры поглощения красителей, вследствие электростатического характера взаимодействия её компонентов.

Используя остаточную концентрацию красителей в маточном растворе показано, что МНЧ, модифицированные ПАК, извлекают при pH 4 менее 20 % РС, при pH 10 65-70 % Р6Ж и 85-90 % КФ в то время как МНЧ, модифицированные ДДС, в этих условиях извлекают 90-95 % всех красителей. Таким образом установлено, что для сорбции основных красителей предпочтительным модификатором МНЧ является анионный ПАВ ДДС, электростатическое взаимодействие с которым имеет локальный характер и обеспечивает сорбцию катионов красителей. При модификации МНЧ ПАК лучше сорбируются катионные красители, структура которых не является плоской, например КФ.

На примере кислотных красителей флуоресцеинового ряда установлен факт аномальной сорбции анионных красителей на МНЧ с анионным модификатором полиакриловой кислотой. Количественная сорбция возможна для нейтральных форм ЭРТ (2 мг сорбента) и ЭО (4 мг сорбента) при концентрации красителей в интервале 10^{-6} - 10^{-5} М при pH 3-4, а ФЛ в этих условиях сорбируется только на 60%. Количественное извлечение ФЛ

возможно при увеличении массы МНЧ@ПАК до 32 мг, т.е. в 10-15 раз больше по массе.

Таким образом выявлено, что сорбент МНЧ@ДДС является наиболее предпочтительным для концентрирования исследованных основных катионных красителей. Изучен механизм сорбции и показано, что он определяется различными факторами: зарядом молекул красителей, их строением, возможностью образования водородной связи. Объяснить эффект сорбции ксантеновых красителей на поверхности МНЧ@ПАК можно двумя факторами: гидрофобным взаимодействием и возможностью образования водородной связи между полиэлектролитом и молекулами красителей. Участие гидрофобного взаимодействия подтверждается соответствием оптимальных условий сорбции порядку изменения коэффициента распределения красителей в системе октанол/вода.

В развитие исследований влияния структуры сорбата и заместителей в молекуле на сорбцию на МНЧ предварительно изучена сорбция некоторых антибиотиков фторхинолонового ряда и флавоноидов на МНЧ модифицированных полиэлектролитами и ЦТАБ и показано, что как и для красителей, при наличии в молекулах карбоксильных групп в качестве модификатора предпочтительнее использовать катионный ПАВ. Сорбция эффективна для любых модификаторов, но десорбция лучше протекает в случае модификации ЦТАБ. Причиной, по-видимому, является удаление с поверхности ионных ассоциатов модификатора с сорбатом. Для выявления фундаментальных закономерностей сорбции и десорбции детальные исследования более широкого круга биологически активных веществ будут продолжены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен подход к сочетанию концентрирования пищевых и иных азокрасителей методом магнитной твердофазной экстракции на магнитных наночастицах магнетита, модифицированных катионными полиэлектролитами хитозаном и полиэтиленимином, а также молекулами катионного поверхностно-активного вещества бромида цетилтриметиламмония, с их спектрофотометрическим определением в ряде пищевых объектов. Показано, что наночастицы магнетита, модифицированные катионными полиэлектролитами ПЭИ и ХТЗ, являются перспективными сорбентами для концентрирования сульфосодержащих анионных моно- и бисазокрасителей методом магнитной твердофазной экстракции. Выявлены закономерности сорбции и концентрирования азокрасителей на модифицированных МНЧ магнетита, рассмотрены модели сорбции и кинетика процесса. Показано значительное упрощение и ускорение процедуры отделения сорбента с аналитом от жидкой матрицы анализируемого раствора за счет использования постоянного магнита и явления суперпарамагнетизма наноразмерных частиц магнетита.

2. Синтезированы магнитные наночастицы магнетита и проведена их модификация полиэлектролитами, а также молекулами ПАВ различной природы по типу ядро-оболочка. Полученные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье-спектроскопии, фотон-корреляционной спектроскопии, рентгеновской дифракции, вибрационной магнитометрии и измерениями дзета-потенциала. Установлено, что средний размер МНЧ Fe_3O_4 7.5 нм, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ 5 нм, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПАК$ 6.6 нм, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$ 5 нм. И поверхностным потенциалом для Fe_3O_4 -8 мВ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ 28 мВ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ 41 мВ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$ 32 мВ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПАК$ -35 мВ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ДДС$ -31 мВ. Показано, что покрытие поверхности МНЧ полиэлектролитами и ПАВ приводит к незначительному снижению величины намагниченности

МНЧ магнетита. Оценены удельная площадь поверхности и размер пор модифицированных МНЧ полиэлектролитами.

3. Исследован процесс сорбции азокрасителей на модифицированных МНЧ. Проведено сравнение сорбционного поведения синтетических азокрасителей на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ХТЗ}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦТАБ}$. На основании варьирования pH среды, времени контакта фаз, массы сорбента, концентрации и объема анализируемого раствора определены степени извлечения красителей в оптимальных условиях. Выявлено влияние на степень извлечения природы азокрасителя, природы заместителей и природы модификатора поверхности. Найдены условия десорбции красителей с поверхности сорбентов.

4. Установлены характер и природа сорбции: построены и проанализированы модели изотерм сорбции азокрасителей, которые в большинстве случаев соответствовали модели Ленгмюра и мономолекулярному характеру сорбции ($R^2=0.9999$). Рассмотрены кинетические модели сорбции и показано, что псевдо-второй порядок предпочтителен для описания сорбции красителей. В кислой и нейтральной области ответственными за сорбцию являются электростатические взаимодействия, а в щелочной значительную роль играют также водородная связь и гидрофобные взаимодействия. Оценена возможность регенерации до 95-99 % МНЧ, модифицированных ХТЗ, ПЭИ и ЦТАБ после сорбции азокрасителей. Рассчитаны сорбционная емкость, значения коэффициентов концентрирования, которые изменяются в интервале $(1.6 - 3.2) \cdot 10^3$ и коэффициентов распределения в системе вода – МНЧ ($\lg D$ 4.6-5.5).

5. Разработаны способы сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-хроматографического определения синтетических пищевых азокрасителей, основанные на использовании МНЧ, модифицированных катионными полиэлектролитами и молекулами цетилтриметиламмония. Показано, что применение хемометрического подхода (PLS1) позволяет определять азокрасители в их смеси после десорбции с МНЧ без

хроматографического разделения. Правильность определения подтверждена методом “введено-найдено”. Показано, что применение концентрирования на модифицированных МНЧ позволяет обеспечить обнаружение отдельных пищевых азокрасителей в водных растворах на уровне 1.1-6.2 нг/мл. Разработанные методики апробированы на реальных объектах: в шипучих таблетках «Vitascience Fe», «Vitascience Mg» и «Витамин С» (E122, E124 и E102); в сиропах «ProffSyrup» Гренадин, «DOLCE PRIMAVERA» (E122, E124 и E129), в сиропе «PROFESSIONAL SYRUPS» (E102 и E110), в капсулах ЛП «Арбидол» и мультивитамине «Haas апельсин» (E110); в пастилках «Доктор Мом» (E122), в спортивном напитке «Guarana Light» (E124) в безалкогольных напитка «Тархун» и «Mountain Dew» (E102).

Список использованных источников:

1. Chung K.-T. Azo dyes and human health: A review // *Journal of Environmental Science and Health, Part C*. – 2016. – Т. 34, № 4. – С. 233-261.
2. Lehto S., Buchweitz M., Klimm A., Straßburger R., Bechtold C., Ulberth F. Comparison of food colour regulations in the EU and the US: a review of current provisions // *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* – 2017. – Т. 34, № 3. – С. 335-355.
3. Tikhomirova T. I., Ramazanova G. R., Apyari V. V. Adsorption preconcentration of synthetic anionic food dyes // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2017. – Т. 72, № 9. – С. 917-934.
4. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review // *Food Chemistry.* – 2016. – Т. 192. – С. 813-824.
5. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *Anal Bioanal Chem.* – 2014. – Т. 406, № 2. – С. 377-99.
6. Egunova O., Konstantinova T., Shtykov S. Magnetic Nanoparticles in Separation and Preconcentration // *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology.* – 2014. – Т. 14. – С. 27-35.
7. Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2016. – Т. 71, № 4. – С. 321-338.
8. Filik H., Avan A. A. Magnetic nanostructures for preconcentration, speciation and determination of chromium ions: A review // *Talanta.* – 2019. – Т. 203. – С. 168-177.
9. Jahanshahi M., Babaei Z. Protein nanoparticle: A unique system as drug delivery vehicles // *AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY.* – 2008. – Т. 7. – №25.
10. Farokhzad O., Cheng J., Teply B., Sherifi I., Jon S., Kantoff P., Richie J., Langer R. Targeted nanoparticle-aptamer bioconjugates for cancer chemotherapy in vivo // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* – 2006. – Т. 103. – С. 6315-20.
11. Chatterjee J., Haik Y., Chen C.-J. Modification and characterization of polystyrene-based magnetic microspheres and comparison with albumin-based magnetic microspheres // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials - J MAGN MAGN MATER.* – 2001. – Т. 225. – С. 21-29.
12. Le Garrec D., Taillefer J., Van Lier J. E., Lenaerts V., Leroux J. C. Optimizing pH-responsive polymeric micelles for drug delivery in a cancer photodynamic therapy model // *J Drug Target.* – 2002. – Т. 10, № 5. – С. 429-437.
13. Wang T., Petrenko V., Torchilin V. Paclitaxel-Loaded Polymeric Micelles Modified with MCF-7 Cell-Specific Phage Protein: Enhanced Binding to

Target Cancer Cells and Increased Cytotoxicity // Molecular pharmaceutics. – 2010. – T. 7. – C. 1007-14.

14. Yoo H., Lee E., Park T. Doxorubicin-conjugated biodegradable polymeric micelles having acid-cleavable linkages // Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society. – 2002. – T. 82. – C. 17-27.

15. Karagoz B., Bayramoglu G., Altintas B., Bicak N., Yakup Arica M. Amine functional monodisperse microbeads via precipitation polymerization of N-vinyl formamide: Immobilized laccase for benzidine based dyes degradation // Bioresource Technology. – 2011. – T. 102, № 13. – C. 6783-6790.

16. Babadostu A., Kozgus O., Odaci D., Medine I., Unak P., Timur S. Affinity Based Laccase Immobilization on Modified Magnetic Nanoparticles: Biosensing Platform for the Monitoring of Phenolic Compounds // International Journal of Polymeric Materials. – 2015. – T. 64. – C. 260-266.

17. Xu R., Si Y., Wu X., Fengting L., Zhang B. Triclosan removal by laccase immobilized on mesoporous nanofibers: Strong adsorption and efficient degradation // Chemical Engineering Journal. – 2014. – T. 255. – C. 63–70.

18. Hou J., Dong G., Ye Y., Chen V. Enzymatic degradation of bisphenol-A with immobilized laccase on TiO₂ sol-gel coated PVDF membrane // Journal of Membrane Science. – 2014. – T. 469. – C. 19–30.

19. Can M. M., Coşkun M., Fırat T. A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe₃O₄), maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃), using ferromagnetic resonance // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – T. 542. – C. 241-247.

20. Sun S., Zeng H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – T. 124, № 28. – C. 8204-8205.

21. Teja A. S., Koh P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2009. – T. 55, № 1. – C. 22-45.

22. Arantes A., Almeida C., Dauzacker L., Bianchi M., Wood D., Williams T., Orts W. J., Tonoli G. H. D. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents // Carbohydrate Polymers. – 2017. – T. 163.

23. Figuerola A., Di Corato R., Manna L., Pellegrino T. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications // Pharmacol Res. – 2010. – T. 62, № 2. – C. 126-143.

24. Shimizu K., Ito A., Arinobe M., Murase Y., Iwata Y., Narita Y., Kagami H., Ueda M., Honda H. Effective cell-seeding technique using magnetite nanoparticles and magnetic force onto decellularized blood vessels for vascular tissue engineering // Journal of bioscience and bioengineering. – 2007. – T. 103. – C. 472-8.

25. Wallyn J., Anton N., Vandamme T. F. Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications—A review // Pharmaceutics. – 2019. – T. 11, № 11. – C. 601.

26. Rossi L. M., Costa N. J., Silva F. P., Wojcieszak R. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond // *Green Chemistry*. – 2014. – T. 16, № 6. – C. 2906-2933.
27. Ali A., Zafar H., Zia M., ul Haq I., Phull A. R., Ali J. S., Hussain A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles // *Nanotechnology, science and applications*. – 2016. – C. 49-67.
28. Zhou Z., Lin S., Yue T., Lee T.-C. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles // *Journal of Food Engineering*. – 2014. – T. 126. – C. 133-141.
29. Mustapic M., Pajić D., Babić E., Zadro K., Cindrić M., Horvat J., Skoko Z., Bijelić M., Shcherbakov A. Synthesis, Structural Characterization and Magnetic Properties of Iron Boride Nanoparticles with or without Silicon Dioxide Coating // *Croatica Chemica Acta* – 2010. – T. 83, №. 3. – C. 275-282.
30. Akbarzadeh A., Mikaeili H., Zarghami N., Mohammad R., Barkhordari A., Davaran S. Preparation and in-vitro evaluation of doxorubicin-loaded Fe_3O_4 magnetic nanoparticles modified with biocompatible copolymer // *International journal of nanomedicine*. – 2012. – T. 7. – C. 511-26.
31. Klencsár Z., Ábrahám A., Szabó L., Szabó E. G., Stichleutner S., Kuzmann E., Homonnay Z., Tolnai G. The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – T. 223. – C. 122-132.
32. Bomati-Miguel O., Mazeina L., Navrotsky A., Veintemillas-Verdaguer S. Calorimetric Study of Maghemite Nanoparticles Synthesized by Laser-Induced Pyrolysis // *Chemistry of Materials - CHEM MATER*. – 2008. – T. 20, №. 2. – C. 591-598.
33. Bharde A. A., Parikh R. Y., Baidakova M., Jouen S., Hannoyer B., Enoki T., Prasad B., Shouche Y. S., Ogale S., Sastry M. Bacteria-mediated precursor-dependent biosynthesis of superparamagnetic iron oxide and iron sulfide nanoparticles // *Langmuir*. – 2008. – T. 24, № 11. – C. 5787-5794.
34. Brito E. L. Superparamagnetic magnetite/IPEC particles // *Colloids and surfaces*. – 2019. – T. 560. – C. 376-383.
35. Alonso Masa J., Barquín L., Barandiarán j., García-Arribas A. Magnetic Nanoparticles, Synthesis, Properties, and Applications, 2018. – C. 1-40.
36. Arnaud G., Nguyen C., Kaliaguine S., Do T. Synthesis of single-phase and controlled monodisperse magnetite Fe_3O_4 nanoparticles // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – T. 99, №. 2. – C. 479-488.
37. Baker I. Magnetic nanoparticle synthesis, 2018. – C. 197-229.
38. Torres-Gómez N., Nava O., Argueta-Figueroa L., García-Contreras R., Baeza-Barrera A., Vilchis-Nestor A. R. Shape Tuning of Magnetite Nanoparticles Obtained by Hydrothermal Synthesis: Effect of Temperature // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – T. 2019. – C. 1-15.
39. Nemati Z., Alonso J., Martinez L., Khurshid H., Garaio E., Garcia J., Phan M., Srikanth H. Enhanced magnetic hyperthermia in iron oxide nano-

octopods: size and anisotropy effects // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120, № 15. – C. 8370-8379.

40. Asab G., Zereffa E. A., Abdo Seghne T. Synthesis of silica-coated Fe_3O_4 nanoparticles by microemulsion method: Characterization and evaluation of antimicrobial activity // International journal of biomaterials. – 2020. – T. 2020.

41. Kubrakova I. V., Pryazhnikov D. V. Microwave-Assisted Synthesis of Nanosized Magnetic Sorbents // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – T. 76, № 1. – C. 15-25.

42. Kubrakova I. V., Koshcheeva I. Y., Pryazhnikov D. V., Martynov L. Y., Kiseleva M. S., Tyutyunnik O. A. Microwave synthesis, properties and analytical possibilities of magnetite-based nanoscale sorption materials // Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – T. 69, № 4. – C. 336-346.

43. Madubuonu N., Aisida S. O., Ali A., Ahmad I., Zhao T.-K., Botha S., Maaza M., Ezema F. I. Biosynthesis of iron oxide nanoparticles via a composite of *Psidium guajava*-*Moringa oleifera* and their antibacterial and photocatalytic study // J Photochem Photobiol B. – 2019. – T. 199. – C. 111601.

44. Aisida S., Madubuonu N., Al Nasir M., Ahmad I., Botha S., Maaza M., Ezema F. Biogenic synthesis of iron oxide nanorods using *Moringa oleifera* leaf extract for antibacterial applications // Applied Nanoscience. – 2019. – T. 10. – C. 305-315.

45. Samrot A., Pachiyappan S., Rashmitha S., Veera P., Sahithya C. *Azadirachta indica* influenced biosynthesis of super-paramagnetic iron-oxide nanoparticles and their applications in tannery water treatment and X-ray imaging // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2018. – T. 8. – C. 343-351.

46. Abhilash D., Revati K., Pandey B. Microbial synthesis of iron-based nanomaterials—A review // Bulletin of Materials Science. – 2011. – T. 34. – C. 191-198.

47. Iravani. Green synthesis of metal nanoparticles using plants // Green Chemistry. – 2011. – T. 13. – C. 2638-2650.

48. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Transactions on Magnetics. – 1981. – T. 17, № 2. – C. 1247-1248.

49. Hasany S. F., Ahmed I., Jose R., A.Rehman. Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles // Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – T. 1(1). – C.1-11.

50. Jiang W., Lai K.-L., Hu H., Zeng X.-B., Lan F., Liu K.-X., wu Y., Gu Z.-W. The effect of $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ molar ratio and iron salts concentration on the properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in the water/ethanol/toluene system // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – T. 13. – C. 5135-5145.

51. Wroblewski C., Volford T., Martos B., Samoluk J., Martos P. High yield synthesis and application of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) // Magnetochemistry. – 2020. – T. 6, № 2. – C. 22.

52. Toutounchi S., Shariati S., Mahanpoor K. Synthesis of nano-sized magnetite mesoporous carbon for removal of Reactive Yellow dye from aqueous solutions // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2019. – T. 33, № 9. – C. e5046.

53. Rahmayanti M. Synthesis of Magnetite Nanoparticles Using The Reverse Co-precipitation method with NH_4OH as precipitating agent and its stability test at various pH // *Natural Science: Journal of Science and Technology*. – 2020. – T. 9, № 3. – C. 54-58.

54. Khanam J., Ahmed M., Zaman S., Sharmin N., Ahmed S. Synthesis of nano-sized magnetic iron oxide by a simple and facile co-precipitation method // *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*. – 2022. – T. 57, № 2. – C. 67-76.

55. Omelyanchik A., Kamzin A., Valiullin A., Semenov V., Vereshchagin S., Volochaev M., Dubrovskiy A., Sviridova T., Kozenkov I., Dolan E. Iron oxide nanoparticles synthesized by a glycine-modified coprecipitation method: Structure and magnetic properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – T. 647. – C. 129090.

56. Saraçoğlu M., Bakırdöven U., Arpalı H., Gezici U., Timur S. Synthesis and Investigation of Superparamagnetic Nano-structured Fe_3O_4 (Magnetite) Powder Using Co-Precipitation Method. 2023.

57. Rashid H., Mansoor M. A., Haider B., Nasir R., Abd Hamid S. B., Abdulrahman A. Synthesis and characterization of magnetite nano particles with high selectivity using in-situ precipitation method // *Separation science and technology*. – 2020. – T. 55, № 6. – C. 1207-1215.

58. Dheyab M. A., Aziz A. A., Jameel M. S., Noqta O. A., Khaniabadi P. M., Mehrdel B. Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles // *Scientific reports*. – 2020. – T. 10, № 1. – C. 10793.

59. Nkurikiyimfura I., Wang Y., Safari B., Nshingabigwi E. Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized via coprecipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – T. 846. – C. 156344.

60. Ramimoghadam D., Bagheri S., Abd Hamid S. B. Stable monodisperse nanomagnetic colloidal suspensions: An overview // *Colloids Surf B Biointerfaces*. – 2015. – T. 133. – C. 388-411.

61. Mao G.-Y., Yang W.-J., Bu F.-X., Jiang D.-M., Zhao Z.-J., Zhang Q.-H., Fang Q.-C., Jiang J.-S. One-step hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanoparticles with great performance in biomedicine // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2014. – T. 2, № 28. – C. 4481-4488.

62. Kondaş Y. B., Erçarıkcı E., Alanyalıoğlu M. Fabrication of flexible graphene oxide paper-like adsorbent doped with magnetite nanoparticles for removal of dyes // *Research on Chemical Intermediates*. – 2021. – T. 47, № 9. – C. 3853-3865.

63. Tran T. V., Phan T.-Q. T., Nguyen D. T. C., Nguyen T. T., Nguyen D. H., Vo D.-V. N., Bach L. G., Nguyen T. D. Recyclable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanocomposite as potential adsorbent for a wide range of organic dyes and simulated hospital

effluents // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – T. 20. – C. 101122.

64. Wang M., Gao Y., Sun Q., Zhao J. Ultrasensitive and simultaneous determination of the isomers of Amaranth and Ponceau 4R in foods based on new carbon nanotube/polypyrrole composites // *Food Chemistry*. – 2015. – T. 172. – C. 873-879.

65. Jamali M., Akbari A. Facile fabrication of magnetic chitosan hydrogel beads and modified by interfacial polymerization method and study of adsorption of cationic/anionic dyes from aqueous solution // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – T. 9, № 3. – C. 105175.

66. Danesh S. M. S., Faghihian H., Shariati S. Sulfonic Acid Functionalized SBA-3 Silica Mesoporous Magnetite Nanocomposite for Safranin O Dye Removal // *Silicon*. – 2019. – T. 11, № 4. – C. 1817-1827.

67. Pham T., Nguyen V. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanocomposite for fast removal of methylene blue from water // *Ministry of Science and Technology, Vietnam*. – 2023. – T. 65. – C. 67-72.

68. Nodehi R., Shayesteh H., Rahbar-Kelishami A. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiO}$ core-shell magnetic nanoparticle for highly efficient removal of Alizarin red S anionic dye // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2021. – T. 19, № 4. – C. 2899-2912.

69. Canbaz G. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Granite}$: A Novel Magnetic Adsorbent for Dye Adsorption // *Processes*. – 2023. – T. 11. – C. 2681.

70. Lin C.-R., Ivanova O., Edelman I., Knyazev Y., Zharkov S., Petrov D., Sokolov A., Svetlitsky E., Velikanov D., Solovyov L., Chen Y.-Z., Tseng Y. Carbon Double Coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ Nanoparticles: Morphology Features, Magnetic Properties, Dye Adsorption // *Nanomaterials*. – 2022. – T. 12. – C. 376.

71. Zhang J., Na L., Jiang Y., Han D., Lou D., Jin L. A fluorescence-quenching method for quantitative analysis of Ponceau 4R in beverage // *Food Chemistry*. – 2017. – T. 221. – C. 803-808.

72. Zhou G., Wang Q., Song R., Li S., Yang S., Zhang Q. Synthesis of core-double-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}/\text{HKUST-1}$: Characterization analysis and adsorption performance on cationic MB dyes // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2023. – T. 172. – C. 111094.

73. Kang Y., Zhang B., Miao J., Yu Y., Fu J., Jia B., Li L. Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}$ -based metal-organic framework nanocomposites with high-performance removal of Congo red // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – T. 11, № 3. – C. 109754.

74. Sağlam S., Türk F. N., Arslanoğlu H. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – T. 11, № 5. – C. 110568.

75. Kumari P., Shekhar, Parashara H. β -cyclodextrin modified magnetite nanoparticles for efficient removal of eosin and phloxine dyes from aqueous solution // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – T. 5, № 7, Part 2. – C. 15473-15480.

76. Pryazhnikov D. V., Kubrakova I. V., Kiseleva M. S., Martynov L. Y., Koshcheeva I. Y. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // *Mendelev Communications*. – 2014. – T. 24, № 2. – C. 130-132.
77. Pryazhnikov D. V., Kubrakova I. V. Surface-Modified Magnetic Nanoscale Materials: Preparation and Study of Their Structure, Composition, and Properties // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2021. – T. 76, № 6. – C. 685-706.
78. Zhao W., Zhao Y., Zhang H., Hao C., Zhao P. Efficient Removal of Catioikionic Dyes by Surfactant Modified Fe₃O₄ Nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – T. 633. – C. 127680.
79. Dang V. L., Kieu T. T., Nguyen T. T. T., Truong T. T. T., Hoang D. T., Vu T. L. C., Nguyen T. M. T., Le T. S., Doan T. H. Y., Pham T. D. Surface modification of zeolite by cationic surfactant and the application on adsorptive removal of azo dye Ponceau 4R // *Journal of Molecular Structure*. – 2024. – C. 137619.
80. Kazimirova K., Khabibullin V., Reshetnikova I., Egunova O., Shtykov S. Preconcentration of E110 and E124 Food Azodyes on Magnetite Nanoparticles Modified by CTAB // *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*. – 2017. – T. 17. – C. 138-142.
81. Kazimirova K., Shtykov S. Synthesis and Functionalization of Magnetite Magnetic Nanoparticles with Chitosan // *Chemistry. Biology. Ecology*. – 2018. – T. 18. – C. 126-133.
82. Feng C., Zhang Y.-J., Ren C.-L. pH-Regulated Single and Double Charge Inversions on PEI-Coated Surfaces // *ACS Macro Lett*. – 2022. – T. 11, № 6. – C. 773-779.
83. Chen H., Deng X., Ding G., Qiao Y. The synthesis, adsorption mechanism and application of polyethyleneimine functionalized magnetic nanoparticles for the analysis of synthetic colorants in candies and beverages // *Food Chem*. – 2019. – T. 293. – C. 340-347.
84. Halder M., Das A. K., Meikap A. K. Effect of BiFeO₃ nanoparticle on electrical, thermal and magnetic properties of polyvinyl alcohol (PVA) composite film // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – T. 104. – C. 179-187.
85. Nakhjiri M. T., Bagheri Marandi G., Kurdtabar M. Adsorption of Methylene Blue, Brilliant Green and Rhodamine B from Aqueous Solution Using Collagen-g-p(AA-co-NVP)/Fe₃O₄@SiO₂ Nanocomposite Hydrogel // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2019. – T. 27, № 3. – C. 581-599.
86. Samadder R., Akter N., Roy A., Uddin M. M., Hossen M., Azam M. Magnetic nanocomposite based on polyacrylic acid and carboxylated cellulose nanocrystal for the removal of cationic dye // *RSC Advances*. – 2020. – T. 10. – C. 11945-11956.
87. Shin J., An G. S., Choi S.-C. Influence of Carboxylic Modification Using Polyacrylic Acid on Characteristics of Fe₃O₄ Nanoparticles with Cluster Structure // *Processes*. – 2021. – T. 9. – C. 1795.

88. Wang J., Zhang W., Zhang Y., Li H. Preparation of Polymer-Based Nano-Assembled Particles with Fe_3O_4 in the Core // *Polymers*. – 2023. – T. 15. – C. 2498.
89. Natarajan S., Anitha V., Gajula G. P., Thiagarajan V. Synthesis and Characterization of Magnetic Superadsorbent Fe_3O_4 -PEG-Mg-Al-LDH Nanocomposites for Ultrahigh Removal of Organic Dyes // *ACS Omega*. – 2020. – T. 5, № 7. – C. 3181-3193.
90. Xu Y.-Y., Zhou M., Geng H.-J., Hao J.-J., Ou Q.-Q., Qi S.-D., Chen H.-L., Chen X.-G. A simplified method for synthesis of Fe_3O_4 @PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes // *Applied Surface Science*. – 2012. – T. 258, № 8. – C. 3897-3902.
91. Tavares I. S., Caroni A. L. P. F., Neto A. A. D., Pereira M. R., Fonseca J. L. C. Surface charging and dimensions of chitosan coacervated nanoparticles // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2012. – T. 90. – C. 254-258.
92. Pellá M. C. G., Lima-Tenório M. K., Tenório-Neto E. T., Guilherme M. R., Muniz E. C., Rubira A. F. Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications // *Carbohydr Polym*. – 2018. – T. 196. – C. 233-245.
93. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // *Progress in polymer science*. – 2006. – T. 31, № 7. – C. 603-632.
94. Wang X., Xing Y., Zhao X., Ji Q., Xia Y., Ma X. Robust, recoverable poly (N, N-dimethylacrylamide)-based hydrogels crosslinked by vinylated chitosan with recyclable adsorbability for acid red // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – T. 136, № 20. – C. 47473.
95. Senel S., McClure S. J. Potential applications of chitosan in veterinary medicine // *Adv Drug Deliv Rev*. – 2004. – T. 56, № 10. – C. 1467-80.
96. Pylypchuk I. V., Kołodyńska D., Kozioł M., Gorbyk P. Gd-DTPA adsorption on chitosan/magnetite nanocomposites // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – T. 11. – C. 1-10.
97. Cao C., Xiao L., Chen C., Shi X., Cao Q., Gao L. In situ preparation of magnetic Fe_3O_4 /chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye // *Powder technology*. – 2014. – T. 260. – C. 90-97.
98. Semiao M. A., Haminiuk C. W. I., Maciel G. M. Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160 // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – T. 8, № 1. – C. 103617.
99. Sureshkumar V., Kiruba Daniel S., Ruckmani K., Sivakumar M. Fabrication of chitosan–magnetite nanocomposite strip for chromium removal // *Applied Nanoscience*. – 2016. – T. 6. – C. 277-285.
100. Freire T. M., Dutra L. M. U., Queiroz D. C. d., Ricardo N. M. P. S., Barreto K., Denardin J. C., Wurm F. R., Sousa C. P., Correia A. N., de Lima-Neto P. Fast ultrasound assisted synthesis of chitosan-based magnetite nanocomposites as a modified electrode sensor // *Carbohydrate polymers*. – 2016. – T. 151. – C. 760-769.

101. Zhang L., Sellaoui L., Franco D., Dotto G. L., Bajahzar A., Belmabrouk H., Bonilla-Petriciolet A., Oliveira M. L. S., Li Z. Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – T. 382. – C. 122952.
102. Wu F.-C., Tseng R.-L., Juang R.-S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics // *Chemical engineering journal*. – 2009. – T. 153, № 1-3. – C. 1-8.
103. Xu X., Gao B.-Y., Yue Q.-Y., Zhong Q.-Q. Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – T. 182, № 1-3. – C. 1-9.
104. Tang H., Li W., Jiang H., Lin R., Wang Z., Wu J., He G., Shearing P. R., Brett D. J. L. ZIF-8-derived hollow carbon for efficient adsorption of antibiotics // *Nanomaterials*. – 2019. – T. 9, № 1. – C. 117.
105. Chiou M.-S., Ho P.-Y., Li H.-Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads // *Dyes and Pigments*. – 2004. – T. 60, № 1. – C. 69-84.
106. Jiang R., Shen T.-T., Zhu H., Fu Y.-Q., Jiang S.-T., Li J.-B., Wang J.-L. Magnetic Fe₃O₄ embedded chitosan-crosslinked-polyacrylamide composites with enhanced removal of food dye: Characterization, adsorption and mechanism // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – T. 227. – C. 1234-1244.
107. Jawad A. H., S R., Abdulhameed A., Syed-Hassan S. S. A., Alothman Z., Wilson L. Process Optimization and Adsorptive Mechanism for Reactive Blue 19 Dye by Magnetic Crosslinked Chitosan/MgO/Fe₃O₄ Biocomposite // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2022. – T. 30. – C. 1-15.
108. Hapiz A., Arni L., Khadiran T., Alothman Z., Wilson L., Jawad A. H. Magnetic grafted chitosan-salicylaldehyde via hydrothermal synthesis for acid red 88 dye removal: a statistical optimization // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – C. 1-16.
109. Reghioua A., Barkat D., Jawad A. H., Abdulhameed A. S., Khan M. R. Synthesis of Schiff's base magnetic crosslinked chitosan-glyoxal/ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced adsorption of organic dye: Modeling and mechanism study // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2021. – T. 20. – C. 100379.
110. Şentürk İ. Effective adsorption of Congo red by eco-friendly granite-modified magnetic chitosan nanocomposite (G@Fe₃O₄@CS) // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – C. 1-18.
111. Nguyen V. H., Khong T., Quyen T., Trang Si T. One-step facile synthesis of mesoporous graphene/Fe₃O₄/chitosan nanocomposite and its adsorption capacity for a textile dye // *Journal of Water Process Engineering*. – 2016. – T. 9. – C. 170-178.
112. Tran H. V., Bui L. T., Dinh T. T., Le D. H., Huynh C. D., Trinh A. X. Graphene oxide/Fe₃O₄/chitosan nanocomposite: a recoverable and recyclable

adsorbent for organic dyes removal. Application to methylene blue // *Materials Research Express*. – 2017. – T. 4, № 3. – C. 035701.

113. Zhang Z., Chen H., Wu W., Pang W., Yan G. Efficient removal of Alizarin Red S from aqueous solution by polyethyleneimine functionalized magnetic carbon nanotubes // *Bioresource Technology*. – 2019. – T. 293. – C. 122100.

114. Li A., Qiao Y., Jiang X., Zhao M., Zhao L. Facile synthesis of high-efficiency magnetic graphitic carbon nitride adsorbents for the selective removal of hazardous anionic dyes in wastewater // *Dalton Transactions*. – 2022. – T. 51, № 41. – C. 15842-15853.

115. Long Y., Xiao L., Cao Q. Co-polymerization of catechol and polyethylenimine on magnetic nanoparticles for efficient selective removal of anionic dyes from water // *Powder Technology*. – 2017. – T. 310. – C. 24-34.

116. Liu Y., Zhao X., Pan X., Chen B. Removal of Methyl Orange by polyethylenimine/Fe₃O₄ hybrid magnetic nanoadsorbents // . – 2016. – T. 10. – C. 1152-1158.

117. Benkhaya S., M'rabet S., El Harfi A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2020. – T. 115. – C. 107891.

118. Mittal A., Mittal J., Malviya A., Gupta V. K. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – T. 344, № 2. – C. 497-507.

119. Shinde S., Sekar N. Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes // *Dyes and Pigments*. – 2019. – T. 168. – C. 12-27.

120. Al-Shabib N. A., Khan J. M., Malik A., Sen P., Ramireddy S., Chinnappan S., Alamery S. F., Husain F. M., Ahmad A., Choudhry H. Allura red rapidly induces amyloid-like fibril formation in hen egg white lysozyme at physiological pH // *International journal of biological macromolecules*. – 2019. – T. 127. – C. 297-305.

121. Nasri A., Pohjanvirta R. In vitro estrogenic, cytotoxic, and genotoxic profiles of the xenoestrogens 8-prenylnaringenin, genistein and tartrazine // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – T. 28. – C. 27988-27997.

122. Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., Assouag M., Cherkaoui O., El Bachiri A., El Harfi A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs // *Heliyon*. – 2019. – T. 5, № 11. – C. e02711.

123. Rovina K., Siddiquee S., Shaarani S. M. Toxicology, extraction and analytical methods for determination of Amaranth in food and beverage products // *Trends in Food Science & Technology*. – 2017. – T. 65. – C. 68-79.

124. Sun R., Lv R., Li Y., Du T., Chen L., Zhang Y., Zhang X., Zhang L., Ma H., Sun H. Simple and sensitive electrochemical detection of sunset yellow and Sudan I in food based on AuNPs/Zr-MOF-Graphene // *Food Control*. – 2023. – T. 145. – C. 109491.

125. Kaya S. I., Cetinkaya A., Ozkan S. A. Latest advances on the nanomaterials-based electrochemical analysis of azo toxic dyes Sunset Yellow and Tartrazine in food samples // *Food and Chemical Toxicology*. – 2021. – T. 156. – C. 112524.
126. Lipskikh O., Korotkova E., Khristunova Y. P., Barek J., Kratochvil B. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes-A critical review // *Electrochimica Acta*. – 2018. – T. 260. – C. 974-985.
127. Reza M. S. A., Hasan M. M., Kamruzzaman M., Hossain M. I., Zubair M. A., Bari L., Abedin M. Z., Reza M. A., Khalid-Bin-Ferdaus K. M., Haque K. M. F. Study of a common azo food dye in mice model: Toxicity reports and its relation to carcinogenicity // *Food science & nutrition*. – 2019. – T. 7, № 2. – C. 667-677.
128. Koç K., Pandir D. All aspect of toxic effect of brilliant blue and sunset yellow in *Allium cepa* roots // *Cytotechnology*. – 2018. – T. 70. – C. 449-463.
129. Gürses A., Açıkyıldız M., Güneş K., Gürses M. S. *Dyes and pigments*. / Springer, 2016. – C. 13-29.
130. Zafar S., Bukhari D. A., Rehman A. Azo dyes degradation by microorganisms-An efficient and sustainable approach // *Saudi Journal of Biological Sciences*. – 2022. – C. 103437.
131. Ramos-Souza C., Bandoni D. H., Bragotto A. P. A., De Rosso V. V. Risk assessment of azo dyes as food additives: Revision and discussion of data gaps toward their improvement // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2023. – T. 22, № 1. – C. 380-407.
132. Cui M.-H., Liu W.-Z., Tang Z.-E., Cui D. Recent advancements in azo dye decolorization in bio-electrochemical systems (BESs): Insights into decolorization mechanism and practical application // *Water Research*. – 2021. – T. 203. – C. 117512.
133. Болотов В. М., Нечаев А. П., Сарафанова Л. А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение //. – 2008.
134. 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 // *Applied Sciences*. – 2022. – T. 12, № 14. – C. 7084.
135. Silva M. M., Reboredo F. H., Lidon F. C. Food colour additives: A synoptical overview on their chemical properties, applications in food products, and health side effects // *Foods*. – 2022. – T. 11, № 3. – C. 379.
136. Sayar S., Özdemir Y. First-derivative spectrophotometric determination of ponceau 4R, sunset yellow and tartrazine in confectionery products // *Food Chemistry*. – 1998. – T. 61, № 3. – C. 367-372.
137. Berzas Nevado J. J., Rodríguez Flores J., Guiberteau Cabanillas C., Villaseñor Llerena M. J., Contento Salcedo A. Resolution of ternary mixtures of Tartrazine, Sunset yellow and Ponceau 4R by derivative spectrophotometric ratio spectrum-zero crossing method in commercial foods // *Talanta*. – 1998. – T. 46, № 5. – C. 933-942.

138. Chai W., Wang H., Zhang Y., Ding G. Preparation of polydopamine-coated magnetic nanoparticles for dispersive solid-phase extraction of water-soluble synthetic colorants in beverage samples with HPLC analysis // *Talanta*. – 2016. – T. 149. – C. 13-20.
139. Hashim Al Sultani K. K., Mohmmmed Al-Rashidy A. A., Al-Samrrai S. Y. Determination of tartrazine and sodium benzoate as food additives in some local juices using continuous flow injection analysis // *Engineering in Agriculture, Environment and Food*. – 2019. – T. 12, № 2. – C. 217-221.
140. Ngah W., Ariff N., Megat Hanafiah M. A. K. Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions // *Water Air Soil Pollut.* – 2010. – T. 206. – C. 225-236.
141. Miri Z., Elhami S., Zare-Shahabadi V., Jalali Jahromi H. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{PANI}$ core-shell nanocomposites as a new adsorbent for simultaneous preconcentration of Tartrazine and Sunset Yellow by ultrasonic-assisted dispersive micro solid-phase extraction // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2021. – T. 262. – C. 120130.
142. Bagheri A. R., Ghaedi M., Asfaram A., Bazrafshan A. A., Jannesar R. Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe_3O_4 magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design methodology // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2017. – T. 34. – C. 294-304.
143. Zhang M., Zhang Z., Peng Y., Feng L., Li X., Zhao C., Sarfaraz K. Novel cationic polymer modified magnetic chitosan beads for efficient adsorption of heavy metals and dyes over a wide pH range // *International journal of biological macromolecules*. – 2020. – T. 156. – C. 289-301.
144. Rajabi H. R., Arjmand H., Hoseini S. J., Nasrabadi H. Surface modified magnetic nanoparticles as efficient and green sorbents: synthesis, characterization, and application for the removal of anionic dye // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – T. 394. – C. 7-13.
145. Shariati S., Chinevari A., Ghorbani M. Simultaneous Removal of Four Dye Pollutants in Mixture Using Amine Functionalized Kit-6 Silica Mesoporous Magnetic Nanocomposite // *Silicon*. – 2020. – T. 12. – C. 1865-1878.
146. Teng X. P., Bryan M. Y. K., Chai P. V., Law J. Y. Preparation of polyaniline iron oxide composite ($\text{PANI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) for enhanced Congo red removal performance // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – T. 46. – C. 1875-1881.
147. Tran T., Phan T.-Q., Nguyen D., Nguyen T., Nguyen D. H., Vo D.-V., Bach L. G., Nguyen T. Recyclable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanocomposite as potential adsorbent for a wide range of organic dyes and simulated hospital effluents // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – T. 20. – C. 101122.
148. Zhao X., Liu S., Wang P., Tang Z., Niu H., Cai Y., Wu F., Wang H., Meng W., Giesy J. P. Surfactant-modified flowerlike layered double hydroxide-coated magnetic nanoparticles for preconcentration of phthalate esters from environmental water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – T. 1414. – C. 22-30.

149. Makarchuk O., Dontsova T., Ihor A. Magnetic Nanocomposites as Efficient Sorption Materials for Removing Dyes from Aqueous Solutions // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – T. 11. – C. 1-7.
150. Shi H., Tan L., Du Q., Chen X., Li L., Liu T., Fu C., Liu H., Meng X. Green synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with controlled morphologies using urease and their application in dye adsorption // *Dalton transactions* (Cambridge, England : 2003). – 2014. – T. 43, №. 33. – C. 12474-12479.
151. Pu Y., Xie Z., Gong X., Yan Y., Zhang J. Study on removal of organic dyes by Fe_3O_4 /amidation modified waste polystyrene composites // *Environmental Technology & Innovation*. – 2021. – T. 23. – C. 101732.
152. Kloster G. A., Mosiewicki M. A., Marcovich N. E. Chitosan/iron oxide nanocomposite films: Effect of the composition and preparation methods on the adsorption of congo red // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – T. 221. – C. 186-194.
153. Koochi P., Rahbar-kelishami A., Shayesteh H. Efficient removal of congo red dye using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ nanocomposite: Synthesis and characterization // *Environmental Technology & Innovation*. – 2021. – T. 23. – C. 101559.
154. Miao J., Zhao X., Zhang Y.-X., Liu Z.-H. Feasible synthesis of hierarchical porous MgAl-borate LDHs functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic microspheres with excellent adsorption performance toward congo red and Cr(VI) pollutants // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – T. 861. – C. 157974.
155. Al-Sabagh A. M., Moustafa Y. M., Hamdy A., Killa H. M., Ghanem R. T. M., Morsi R. E. Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2018. – T. 27, № 3. – C. 403-413.
156. Zhao Y., Chen H., Li J., Chen C. Hierarchical MWCNTs/ Fe_3O_4 /PANI magnetic composite as adsorbent for methyl orange removal // *Journal of colloid and interface science*. – 2015. – T. 450. – C. 189-195.
157. Han L.-J., Ge F.-Y., Sun G., Gao X.-J., Zheng H. Effective adsorption of Congo red by MOF-based magnetic material // *Dalton Transactions*. – 2019. – T. 48, №. 14. – C. 4650-4656.
158. Pu Y., Xie Z. Z., Gong X., Yan Y., Zhang J. Study on removal of organic dyes by Fe_3O_4 /amidation modified waste polystyrene composites // *Environmental Technology & Innovation*. – 2021. – T. 23. – C. 101732.
159. Do M., Ngoc Hoa P., Nguyen T., Pham T., Nguyen K., Vu T., Phuong N. Activated carbon/ Fe_3O_4 nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide // *Chemosphere*. – 2011. – T. 85. – C. 1269-76.
160. Obeid L., Bée A., Talbot D., Jaafar S. B., Dupuis V., Abramson S., Cabuil V., Welschbillig M. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – T. 410. – C. 52-58.
161. Mashkoo F., Nasar A. Facile synthesis of polypyrrole decorated chitosan-based magsorbent: Characterizations, performance, and applications in

removing cationic and anionic dyes from aqueous medium // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – T. 161. – C. 88-100.

162. Obeid L., Bée A., Talbot D., Jaafar S., Dupuis V., Abramson S., Cabuil V., Welschbillig M. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange // *Journal of colloid and interface science*. – 2013. – T. 410.

163. Freire T. M., Fachine L. M. U. D., Queiroz D. C., Freire R. M., Denardin J. C., Ricardo N. M. P. S., Rodrigues T. N. B., Gondim D. R., Junior I. J. S., Fachine P. B. A. Magnetic Porous Controlled Fe₃O₄-Chitosan Nanostructure: An Ecofriendly Adsorbent for Efficient Removal of Azo Dyes // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10, № 6. – C. 1194.

164. Liu J.-L., Qian W.-C., Guo J.-Z., Shen Y., Li B. Selective removal of anionic and cationic dyes by magnetic Fe₃O₄-loaded amine-modified hydrochar // *Bioresource Technology*. – 2021. – T. 320. – C. 124374.

165. Cho D.-W., Jeon B.-H., Chon C.-M., Schwartz F., Jeong Y., Song H. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – T. 28.

166. Rovina K., Siddiquee S., Shaarani S. M. Extraction, Analytical and Advanced Methods for Detection of Allura Red AC (E129) in Food and Beverages Products // *Frontiers in Microbiology*. – 2016. – T. 7. – C. 183581.

167. Asfaram A., Ghaedi M., Abidi H., Javadian H., Zoladl M., Sadeghfard F. Synthesis of Fe₃O₄@CuS@Ni₂P-CNTs magnetic nanocomposite for sonochemical-assisted sorption and pre-concentration of trace Allura Red from aqueous samples prior to HPLC-UV detection: CCD-RSM design // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – T. 44. – C. 240-250.

168. Bakheet A., Zhu X. Poly(ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as sorbent coupled with fluorescence spectrophotometry for separation/analysis of Allura red // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – T. 242.

169. Li Q., Gao Q., Liu W., Zhu X. Choline Proline Ionic Liquid-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticle Magnetic Solid Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for Analysis of Allura Red in Lipstick Sample // *Journal of cosmetic science*. – 2021. – T. 72. – C. 347-361.

170. Oymak T., Dural E. Determination of sunset yellow, allura red, and fast green using a novel magnetic nanoadsorbent modified with *Elaeagnus angustifolia* based on magnetic solid-phase extraction by HPLC // *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2023. – T. 58. – C. e20884.

171. Yu Y., Fan Z. Magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC for the determination of Allura Red in food and beverage samples // *Food Additives & Contaminants: Part A*. – 2016. – T. 33. – C. 1527 - 1534.

172. Wang X., Chen N., Han Q., Yang Z., Wu J., Xue C., Hong J., Zhou X., Jiang H. Selective separation and determination of the synthetic colorants in beverages by magnetic solid-phase dispersion extraction based on a Fe₃O₄/reduced

graphene oxide nanocomposite followed by high-performance liquid chromatography with diode array detection: Sample Preparation // *Journal of Separation Science*. – 2015. – T. 38, № 12. – C. 2167-2173.

173. Xi D., Deng X., Li H., Yao P. Preparation and Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Core-Shell Microspheres for Extracting Allura Red from Aqueous Solution // *Nano*. – 2015. – T. 10, № 08. – C. 1550122.

174. Khabibullin V. R., Chetyrkina M. R., Obydennyi S. I., Maksimov S. V., Stepanov G. V., Shtykov S. N. Study on Doxorubicin Loading on Differently Functionalized Iron Oxide Nanoparticles: Implications for Controlled Drug-Delivery Application // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – T. 24, № 5. – C. 4480.

175. Nguyen M., Tran H.-V., Xu S., Lee T. Fe_3O_4 Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications // *Applied Sciences*. – 2021. – T. 11. – C. 11301.

176. Ostovan A., Asadollahzadeh H., Ghaedi M. Ultrasonically synthesis of Mn- and Cu-@ZnS-NPs-AC based ultrasound assisted extraction procedure and validation of a spectrophotometric method for a rapid preconcentration of Allura Red AC (E129) in food and water samples // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – T. 43. – C. 52-60.

177. Shiralipour R., Larki A. Pre-concentration and determination of tartrazine dye from aqueous solutions using modified cellulose nanosponges // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2017. – T. 135. – C. 123-129.

178. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – T. 390. – C. 122156.

179. Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review // *Adv Colloid Interface Sci*. – 2009. – T. 152, № 1-2. – C. 2-13.

180. Chemometrics in Excel. / Pomerantsev A., 2014.

181. P.A. Katasonov R. A. G. Thermal characterization of magnetite obtained by means of plasma-electrolytic synthesis // *Letters on Materials*. – 2013. – T. 4. – C. 322-325

182. Absalan G., Asadi M., Kamran S., Sheikhan L., Goltz D. M. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier // *J Hazard Mater*. – 2011. – T. 192, № 2. – C. 476-84.

183. Park S. I., Kim J. H., Lim J. H., Kim C. O. Surface-modified magnetic nanoparticles with lecithin for applications in biomedicine // *Current Applied Physics*. – 2008. – T. 8, № 6. – C. 706-709.

184. Faivre D., Zuddas P. An integrated approach for determining the origin of magnetite nanoparticles // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – T. 243, № 1. – C. 53-60.

185. Тарасевич. Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений // М.: Справочные материалы. – 2012.

186. Can K., Ozmen M., Ersoz M. Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 154-159.
187. Waldron R. D. Infrared Spectra of Ferrites // *Physical Review*. – 1955. – Т. 99, № 6. – С. 1727-1735.
188. Alekseeva O., Шипко М., Смирнова Д., Носков А., Agafonov A., Степович М. Модификация поверхности и физико-химических свойств алюмосиликатных нанотрубок галлуазита наночастицами магнетита // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2022. – С. 23-30.
189. Lu J.-w., Yuan Z.-t., Guo X.-f., Tong Z.-y., Li L.-x. Magnetic separation of pentlandite from serpentine by selective magnetic coating // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2019. – Т. 26, № 1. – С. 1-10.
190. Степович М., Шипко М. Н., Kostishyn V. G., Коровушкин В. Влияние коронного разряда на характеристики супердисперсных частиц магнетита // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2017. – С. 32-35.
191. Sanchez L. M., Martin D. A., Alvarez V. A., Gonzalez J. S. Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – Т. 543. – С. 28-37.
192. Lin C.-L., Lee C.-F., Chiu W.-Y. Preparation and properties of poly(acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Т. 291, № 2. – С. 411-420.
193. Tombácz E., Szekeres M., Jedlovszky-Hajdú A., Toth I., Bauer R., Nesztor D., Illés E., Zupko I., Vekas L. Colloidal stability of carboxylated iron oxide nanomagnets for biomedical use // *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. – 2014. – Т. 58. – С. 3-10.
194. Li X.-S., Zhu G.-T., Luo Y.-B., Yuan B.-F., Feng Y.-Q. Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2013. – Т. 45. – С. 233-247.
195. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and applied chemistry*. – 2015. – Т. 87, № 9-10. – С. 1051-1069.
196. S. Lowell J. E. S., M. Thomas, . Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density // Springer Netherlands. – 2004.
197. Lavertu M., Darras V., Buschmann M. D. Kinetics and efficiency of chitosan reacylation // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Т. 87, № 2. – С. 1192-1198.
198. Экстракция в анализе органических веществ. / Коренман И. М.: Химия, 1977.

199. Казимирова К., Штыков С. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 126-133.

200. Kloster G., Mosiewicki M., Marcovich N. Chitosan/iron oxide nanocomposite films: Effect of the composition and preparation methods on the adsorption of congo red // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Т. 221. – С. 186-194.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.х.н., заслуженному деятелю науки РФ, профессору кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Штыкову Сергею Николаевичу за поддержку в научно-исследовательской деятельности, помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы и профессиональное руководство выполнением диссертационной работы, д.х.н., доценту Русановой Т.Ю. за ценные советы и конструктивную критику полученных результатов, д.х.н., профессору Горячевой И.Ю. и сотрудникам лаборатории 15 СГУ за предоставление возможности проведения экспериментальных работ на «Zetasizer NanoZS»; аспиранту Преснякову К.Ю. за регистрацию ИК-Фурье спектров; мастеру ТСП лаборатории спектроскопических методов анализа МГУ им. М.В. Ломоносова Хабибуллину В.Р. и ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы» за измерения HRTEM; к.х.н., доценту Ушакову А.В. и аспирантке Поповой М.А. за регистрацию и интерпретацию рентгеновских дифрактограмм; д.х.н., доценту Бурашниковой М.М. за измерение удельной поверхности; к.х.н. Юрасову Н.А. за помощь в регистрации хроматограмм.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Сорбционное извлечение азокрасителей на модифицированных МНЧ магнетита

Краситель	Сорбент	Метод синтеза Fe_3O_4	R, (%)	q_{max} , мг/г	Оптимальные условия сорбции	Условие десорбции	Лит-ра
Тартразин (E102); Желтый «солнечный закат» (E110)	Fe_3O_4 @ПДА@ПАНИ	Готовые	> 98	102.9 (E110); 113.0 (E102);	pH 3; $m_{\text{сорб}}$ 0.8 г/л; $C_{\text{крас.}}$ 100 мг/л (50 мл); к.т.; 40 мин.	2.0 моль/л $\text{NH}_3 \text{H}_2\text{O}$	[141]
Желтый «солнечный закат» (E110)	Fe_3O_4 -АУ 50 ± 10 nm	Соосаждение	96.63±2.86	76.37	pH 4.0 (E110); $m_{\text{сорб}}$ 0.04г (E110); $C_{\text{крас}}$ 15 мг/л (E110) 360с (E110) 25°C	-	[142]
Желтый «солнечный закат» (E110)	Fe_3O_4 /APTES 12 nm	Соосаждение	98.08	91.74	pH 3.1; $m_{\text{сорб}}$ 10 мг; $C_{\text{крас}}$ 7.5 мг/л; 17 мин.; к.т.	Чистый метанол 3.0 мл 4 цикла 96%	[144]
Желтый «солнечный закат» (E110)	(Fe_3O_4 -ХТЗ/ПДАХ) 25 nm ~90 nm	Готовый	-	769.23	pH 2; $C_{\text{крас.}}$ 250 мг/л (50 мл); $m_{\text{сорб}}$ 50 мг/л; 298К; 150 об./мин.; 120мин.	50 мл вод-го р-ра NaOH 0.1 М и вод-го р-ра NaCl 0.5 М; 6ч; 150об/мин., 25°C, 91% 5циклов.	[143]
Желтый «солнечный закат» (E110); Понсо -4R (E124)	Fe_3O_4 @ SiO_2 @Kit-6/ NH_2 43 nm Диаметр пор 9.25 nm	Соосаждение	>92%;	8.41 (E110); 6.26 (E124); 87.7 (смесь);	pH 2; $m_{\text{сорб}}$ 0.08 г (3.2 г/л); $C_{\text{крас}}$ 10 мг/л (25 мл); 20 мин.	10 мл 0.1 М NaOH 10 мин. 5 циклов 80%	[145]
Конго красный (КК);	MCS от 2 до 10 nm Диаметр пор 4 до 4.5 nm	-	59.0	176.9	$m_{\text{сорб}}$ 0.5 г ; на MCS 7	-	[149]
Конго красный (КК)	Fe_3O_4 наносферы Fe_3O_4 нанолиты Fe_3O_4 наностержни наносферы 19 ± 5 nm наностержни > 100 nm диаметр 10 ± 4 nm,	-	87.08 78.46 68.14	-	2 мл $m_{\text{сорб}}$ 5 мг/мл; 5 мл $C_{\text{крас}}$ 10 мг/л; 10 мин (85%–90%.); 30°C	6 циклов	[150]

Конго красный (КК)	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MgAl}$ -борат LDH Размеры пор от 2.97 до 143.90 нм; ~43 нм	Гидротермальный	100	158.98	pH 4; $m_{\text{сорб}}$ 10 мг; $C_{\text{крас}}$ 50 мг/л (20 мл); 298К; 240 мин.; NaNO_3 (0.001M)	90 % этанол и 0,1 моль/л HCl, 6ч 6 циклов 83.43%	[154]
Конго красный (КК)	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZTB-1}$ 100 нм	Готовый	97	458	pH 6,5; $C_{\text{крас}}$ 100 мг/л (60 мл); $m_{\text{сорб}}$ 5 мг; 25°C; 20 мин.)	-	[157]
Конго красный (КК)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 50 нм	Соосаждение		210.78	pH 5; $m_{\text{сорб}}$ 3 г/л; $C_{\text{крас.}}$ 100 мг/л; 90 мин.; 293К	-	[153]
Конго красный (КК)	ПАНИ/ Fe_3O_4 polyaniline iron oxide	-	89.62	-	PANI/ Fe_3O_4 (70/30) $m_{\text{сорб}}$ 0.1 г; $C_{\text{крас.}}$ 20ppm (50 мл); 3000 об./мин.; 45°C, 90 мин.	0,1M HCl 12 мин 5 циклов 77.4%	[146]
Конго красный (КК)	ХТЗ/ Fe_3O_4 60—80 нм	Соосаждение	-	25 (без УЗ); 700 (с УЗ);	pH 5.5; $C_{\text{крас.}}$ 70 мг/л (25 мл); 60 (3500) об./мин.; 25°C	-	[200]
Конго красный (КК)	СПС/МНЧ 10 нм (ГДР 98 нм)	Соосаждение	-	26.78 ПС, 33.15МНЧ, 63.35 СПС/МНЧ 1%, 64.734 СПС/МНЧ 5%, 5.2 СПС/МНЧ 10%.	pH 7; $m_{\text{сорб.}}$ 0.4 г/л; $C_{\text{крас.}}$ 50мг/кг (ppm); 60мин.	-	[155]
Конго красный (КК) Сафранин Т (С-Т),	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПС- SD}$	Соосаждение	>80	679.63 (С-Т) 1425.77 (КК)	pH 12 (СТ) и pH 6 (КК); $m_{\text{сорб}}$ 10 мг; $C_{\text{крас.}}$ 100 мг/л(10 мл); 298.15 К; 200 об./мин.; 180 мин	Вода-этанол 1ч 10 циклов – 88% (СТ) и 75% (КК)	[158]
Метилый оранжевый (МО)	MWCNTs/ Fe_3O_4 /ПАНИ ~70 nm	-	-	446.25 417.38	pH 4.5; $m_{\text{сорб}}$ 0.4 г/л; $C_{\text{крас}}$ 150 мг/л; 298 К; 24ч	Промывка спиртом 3 раза	[156]

Конго красный (КК)							
Метилловый оранжевый (МО)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАУ}-\text{HNO}_3$ Activated carbon/ Fe_3O_4	Готовый	-	303.03	pH 5; $m_{\text{сорб.}}$ 0.1 г; $C_{\text{крас.}}$ 500 мг/л (50 мл); 30°C, 250 об./мин.; 30мин.	200 мл р-ра H_2O_2 $8.3 \cdot 10^{-2}$ М pH (3±0.1), 8ч в цилиндр.сосуд из пирекса, 5циклов	[159]
Метилловый оранжевый (МО)	ХТЗ/магемит композит 3.4±0.2 мм	Соосаждение	90	779 (2.38 ммоль/г)	pH ~4; $m_{\text{сорб.}}$ 2.15 г; $C_{\text{крас.}}$ = 0.305 мМ (20 мл), 20°C, 19 мин., I> 0.3 М	5 ч в 20 мл 1 моль/л NaOH 4 цикла	[162]
Метилловый оранжевый (МО)	Fe_3O_4 -модифицированный ГУ, протонированный амином	Соосаждение	99	202.02	pH 5 (МО); $m_{\text{сорб.}}$ 40 мг; $C_{\text{крас.}}$ 100 мг/л (50мл); 150 об./мин.; 12ч	pH 5 для МВ 99% - 5 циклов pH 11 для МО 90%-3 цикл ; 75%- 5 циклов	[164]
Метилловый оранжевый (МО) Метилловый красный (МК); Конго красный (КК);	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 40 нм; Толщина оболочки 4-5 нм;	-	-	38.03 (МО) 153.1 (МК) 165.3 (КК)	pH6; $m_{\text{сорб.}}$ 10 мг; $C_{\text{крас.}}$ 20 мг/л; 25°C; 120 мин; 200 об./мин.	5 циклов Очистить сточ.вод. от 63.6 до 84.5%	[147]
Метилловый оранжевый (МО)	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ХТЗ/ПП}$ 3.8 – 17 нм	Соосаждение	92.89	89.286	pH 4 (МО); $m_{\text{сорб.}}$ 0.05г; $C_{\text{крас.}}$ 100 мг/л (25 мл); 120 мин. (МО); 303К	0.1М NaOH, 0.1 М HCl Этанол 25мл 2ч 3 цикла	[161]
АУ – активированный уголь; ГУ – гидроуголь; АРТЕS – (3-аминопропил)триэтоксисилан; ПДАХ – поли(акрилоилоксиэтилтриметиламмоний хлорид); MCS – магнитный композитный сорбент; LDH – слоистые двойные гидроксиды;			ПС – полистирол; СПС – сульфированный полистирол; ПС – SD – амидированный полистирол; MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки; ПАУ – порошок активированный уголь; ПП – полипиррол; С - углерод;				

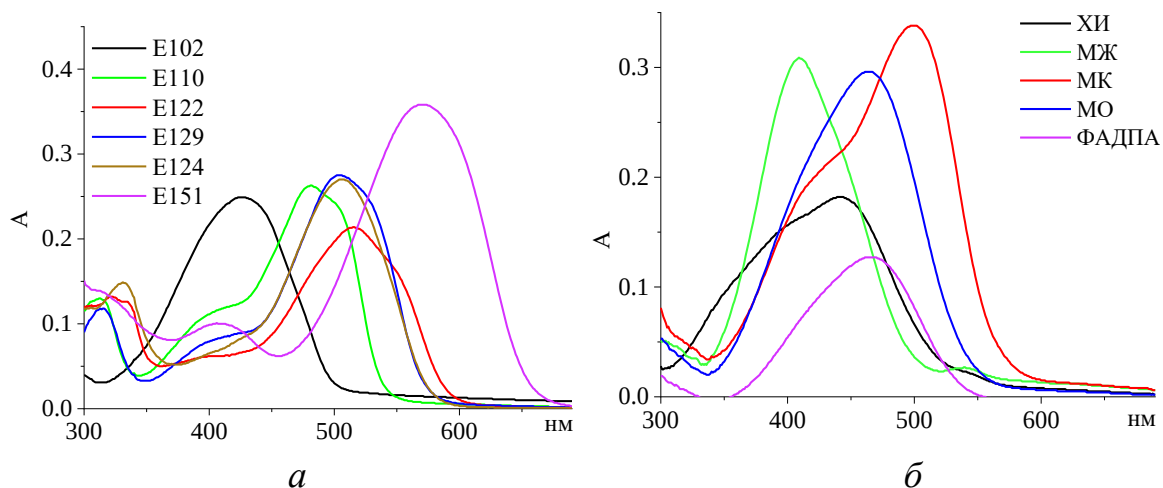
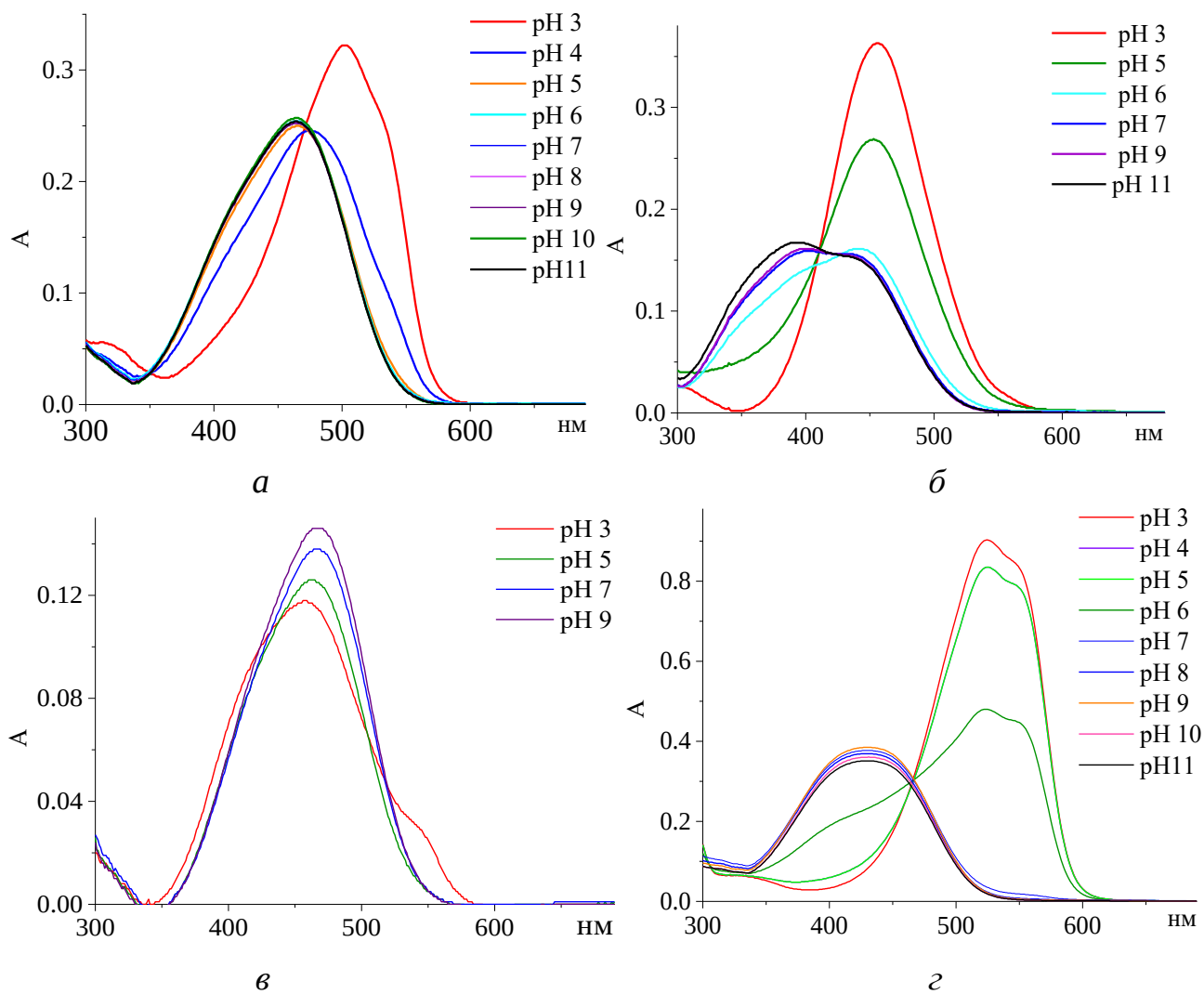


Рис. 1. Электронные спектры поглощения азокрасителей в водном (а) E102, E110, E122, E124, E129, E151, (б) XI, МО, ФАДПА и спиртовом растворах МЖ и МК, $C_{\text{крас.}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 10 \text{ mm}$, 298 K)



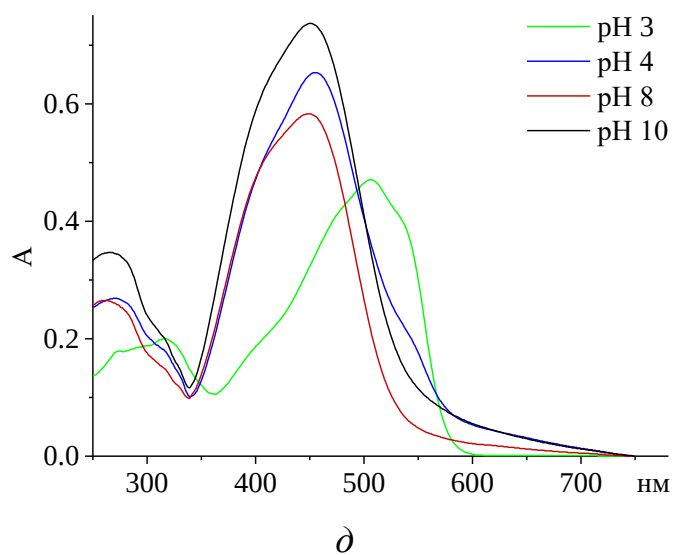


Рис. 2. Электронные спектры поглощения МО (*a*), ХИ (*б*), ФАДПА (*в*) в водном растворе и МК (*г*), МЖ (*д*) в спиртовом растворе при разных рН ($C_{\text{крас.}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V = 4 \text{ мл}$, 298 K)