

На правах рукописи

Казими́рова Ксе́ния Оле́говна

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

1.4.2 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

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

Официальные
оппоненты: **Кубракова Ирина Витальевна**
доктор химических наук, ФГБУН Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, заведующая
лабораторией геохимии и аналитической химии благородных
металлов, главный научный сотрудник

Толмачева Вероника Владимировна
кандидат химических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»,
доцент кафедры аналитической химии

Ведущая
организация: **ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,**
г. Воронеж

Защита состоится «26» июня 2024 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета 24.2.392.03 на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1, Институт химии.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» (410012, г. Саратов, ул. Университетская, д. 42) и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/kandidatskaya-dissertaciya-kazimirovoy-ksenii>

Автореферат разослан «___» мая 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент

Русанова Татьяна Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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 наномагнетит. С целью повышения устойчивости наночастиц в растворе, улучшении избирательности и эффективности сорбции аналитов поверхность МНЧ функционализируют оксидом кремния, различными формами нанокремнезема, молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ) или полимеров. Наиболее часто для функционализации МНЧ магнетита применяют различные полиэлектролиты, 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 исследования состояла в выявлении закономерностей сорбции и концентрирования азокрасителей на модифицированных полиэлектролитами наночастицах магнетита 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 магнетита для МТФЭ пищевых азокрасителей и выбрать модификаторы.
2. Выбрать условия синтеза и модификации МНЧ магнетита катионными полиэлектролитами 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 наномагнетита, 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 хемометрического подхода.

Методы и объекты. Для решения поставленных в работе задач применяли комплекс физико-химических и физических методов установления состава и структуры МНЧ (XRD-, EDX-, ИК-Фурье спектроскопию, термогравиметрию, порометрию (анализ удельной поверхности, размера и объема пор)), методов определения их размера и заряда (ПЭМ, динамическое и электрофоретическое рассеяние света), методов анализа, разделения и концентрирования (потенциметрия, спектрофотометрия; ВЭЖХ, сорбция) а также хемометрический подход. Объектами исследования явились пищевые азокрасители: тартразин (E102), желтый «солнечный закат» (E110), азорубин (E122), понсо 4R (E124), очаровательный красный (E129), бриллиантовый черный (E151) а также метиловый оранжевый (МО), метиловый красный (МК), метиловый желтый (МЖ), хризоидин (ХИ), 4-(4-фенилазо)-N,N-дипропиланилин (ФАДПА), магнитные наночастицы магнетита, полиэтиленимин (ПЭИ), хитозан (ХТЗ), полиакриловая кислота (ПАК), бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), додецилсульфат натрия (ДДС).

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

Установлен характер влияния рН 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 хемометрический подход для сорбционно-спектрофотометрического определения пищевых азокрасителей в их смеси после десорбции.

Практическая значимость. Предложены методики эффективного извлечения и концентрирования пищевых и других 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, выступал 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» (Россия, Москва, 2015 года), XXVII Менделеевской конф. молодых ученых (Россия, Уфа, 2017), XII Всерос. конф. 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, 2023 г.), II Всерос. конф. «Химия биологически активных веществ» (Россия, Саратов, 2019); Проблемы теоретической и экспериментальной химии: XXXI Российской молодежной науч. конф. с международным участием, посвящённой 90-летию со дня рождения 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 Минобрнауки России: 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 с приложением, включает 36 таблиц и 51 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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 факторов (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 хеометрического подхода.

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

Синтез, модификация и характеристика МНЧ магнетита

Магнитные наночастицы магнетита получали методом химического соосаждения из смешанного раствора солей железа (II) и (III) в щелочной среде в атмосфере азота при 40°C. Химическая реакция формирования наночастиц магнетита имеет вид: $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- = Fe_3O_4 \downarrow + 4H_2O$. Формирование магнитных наночастиц магнетита происходило в диапазоне рН 9-14 без доступа кислорода в соотношении молярных концентраций $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2 : 1$. Некоторые характеристики МНЧ приведены на рис. 1.

МНЧ типа ядро-оболочка, модифицированные полиэлектролитами, имели следующие средние размеры: $Fe_3O_4@XT3$ 5.0 ± 1.8 и $Fe_3O_4@ПЭИ$ 5.3 ± 1.4 нм, $Fe_3O_4@ПАК$ 6.6 ± 1.5 нм, $Fe_3O_4@ЦТА$ 5 ± 2 нм; их микрофотографии даны на рис. 2. Как и исходные МНЧ, они имели форму, близкую к сферической. Поверхностный ζ -потенциал $Fe_3O_4@ПЭИ$ составил 30 ± 2 мВ, $Fe_3O_4@XT3$ 41 ± 3 мВ, $Fe_3O_4@ПАК$ -35 ± 3 мВ, $Fe_3O_4@ЦТА$ 32 ± 2 мВ. Установлено также, что образование оболочки не изменяет состав и свойства ядра Fe_3O_4 (рис. 1 в).

Показано, что ζ -потенциал для Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@ЦТА$, $Fe_3O_4@XT3$ и $Fe_3O_4@ПЭИ$ имеет положительные значения в интервалах рН 3 – 6.3; 3 – 10; 3 – 6.8 и 3 – 10.7 (рис. 3).

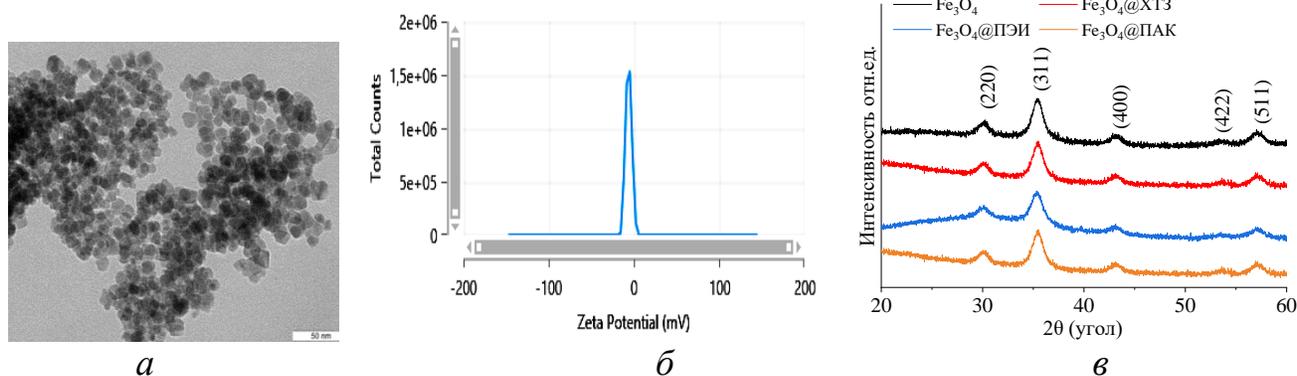


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии синтезированных МНЧ Fe_3O_4 (40°C), шкала 50 нм (а), распределение ζ -потенциала Fe_3O_4 (б); ($N=100$). XRD образцов исходных и модифицированных Fe_3O_4 (в).

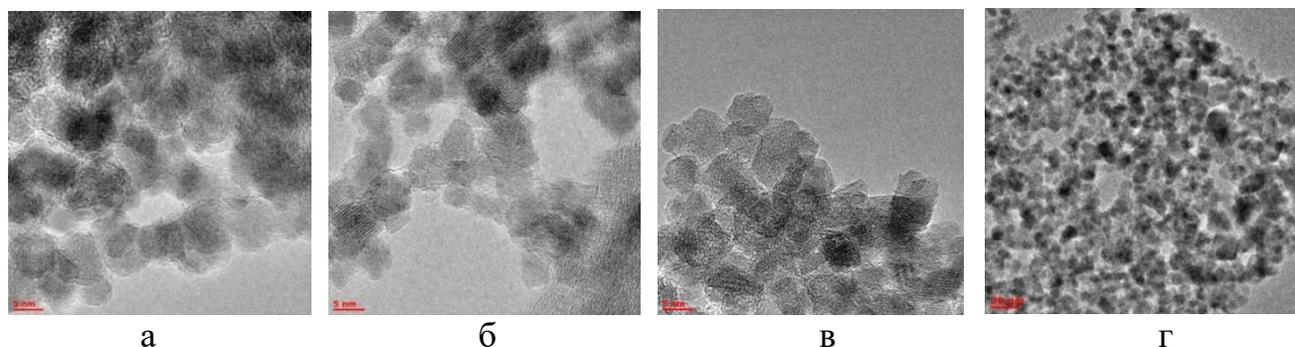


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии модифицированных $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (а), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (б), шкала 5 нм; $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$ (в) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПАК$ (г), шкала 20 нм, ($N=100$).

Видно, что модификация МНЧ молекулами ХТЗ в интервале рН 3 – 5 увеличивает значение положительного ζ -потенциала в 1.5 – 2 раза, однако положение изоэлектрической точки относительно исходных МНЧ сдвигается в область большего значения рН всего на 0.5 ед. рН, которая практически совпадает с рН 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 положительных значений на 4 ед. шире, что распространяет электростатические взаимодействия при сорбции анионов красителей на щелочную область. Интервал положительных значений ζ -потенциала МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТА$ зависит от концентрации ЦТАБ.

Площадь поверхности по БЭТ составляла для $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПАК$ ($126 \text{ м}^2/\text{г}$), $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ ($119 \text{ м}^2/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ ($106 \text{ м}^2/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@ДДС$ ($87.1 \text{ м}^2/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТА$ ($41.9 \text{ м}^2/\text{г}$). Общий объем пор уменьшался в ряду Fe_3O_4 ($0.282 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ ($0.220 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ ($0.213 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПАК$ ($0.187 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@ДДС$ ($0.141 \text{ см}^3/\text{г}$); $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТА$ ($0.110 \text{ см}^3/\text{г}$).

Значения степени извлечения, сорбционной ёмкости сорбентов, коэффициенты концентрирования и распределения в системе вода–сорбент рассчитывали по известным формулам. При расчете коэффициентов концентрирования массу анализируемого раствора (Γ), равную его объему, при условии, что плотность раствора равна единице, делили на массу МНЧ сорбента (γ).

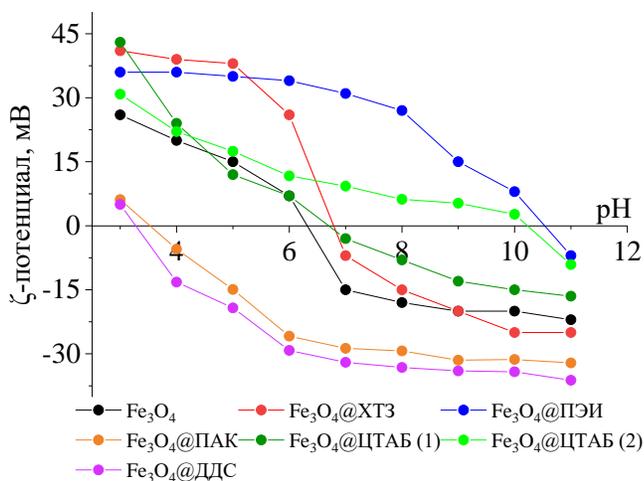
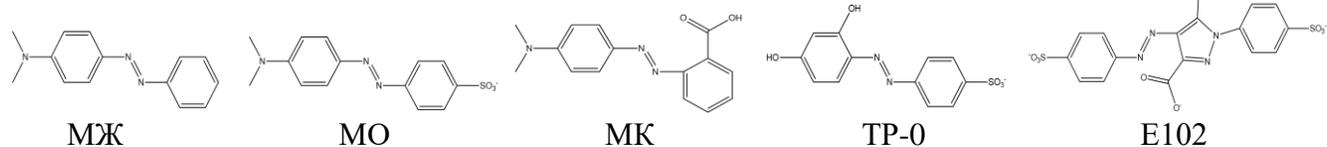


Рис. 3. Влияние pH среды на значение ζ-потенциала Fe₃O₄, Fe₃O₄@ХТЗ, Fe₃O₄@ПЭИ, Fe₃O₄@ПАК, Fe₃O₄@ЦТА (1), Fe₃O₄@ЦТА (2) при избытке ЦТАБ в растворе и Fe₃O₄@ДДС (298К, n=3, P=0.95)

Сорбционные свойства модифицированных МНЧ магнетита

Из 13 исследуемых азокрасителей 9 содержат в молекуле сульфогруппу, которая диссоциирует с образованием аниона азосоединения при pH > 1. В связи с этим они имеют отрицательный заряд во всем интервале pH и способны электростатически взаимодействовать с катионным полиэлектролитом или катионным ПАВ, адсорбированными на поверхности наномангнетита, что позволяет сравнивать влияние природы модификатора. Эти 9 красителей позволяют также оценить влияние на их сорбцию следующих факторов: влияние природы заместителей; числа сульфогрупп в молекуле; числа ароматических колец в молекуле; влияние ОН-групп в молекуле. Два других азосоединения МК и ФАДПА содержат карбоксильную группу, диссоциация которой позволит образовывать анионную форму только после pH 4-5. МК и МО, кроме этого, содержат диметиламиногруппу и могут существовать в растворе в виде цвиттериона. Еще два азосоединения (МЖ и ХИ) содержат в молекуле только аминогруппы, т.е. могут быть катионами только в кислой среде и незаряженными молекулами в нейтральной и щелочной средах. Влияние различных факторов на сорбцию и концентрирование азокрасителей будет рассмотрено на примере следующих экспериментальных условий: pH раствора; времени МТФЭ; массы сорбента; исходной концентрации красителя; объема раствора, из которого проводят концентрирование. Следует отметить, что звено ПЭИ содержит 11 атомов азота (4 первичных, 3 вторичных и 4 третичных), и в сумме это значительно превышает число таких групп ХТЗ (одна аминогруппа и две ОН-группы), что объясняет разные интервалы pH на рис. 4.

Влияние природы заместителей на МНЧ Fe₃O₄@ХТЗ оценивали на примере МЖ, МО, МК, Тр-0 и Е102. Из рис. 4 на примере влияния pH (А), времени сорбции и массы сорбента (Б)



видно, что МЖ на Fe₃O₄@ХТЗ сорбируется плохо во всем интервале pH (от 47% при pH 3 до 70% при pH 7). Причиной может быть полное отсутствие возможности электростатического связывания с одноименно заряженным ХТЗ и участие в связывании только гидрофобных взаимодействий с участием бензольного кольца красителя. Небольшое увеличение сорбируемости при pH 6 – 8, связанное с депротонизацией –N(CH₃)₂ группы, можно объяснить добавлением Н-связи азота с ОН и NH₂ группами ХТЗ. Сорбция МК, в структуре которого добавлена –COOH-группа, вообще практически не происходит (не более 20%); так как в кислой среде положительный заряд молекулы сохраняется почти до pH 6, а при диссоциации –COOH-группы возможно мешают стерические факторы. МО, –SO₃-группа которого находится

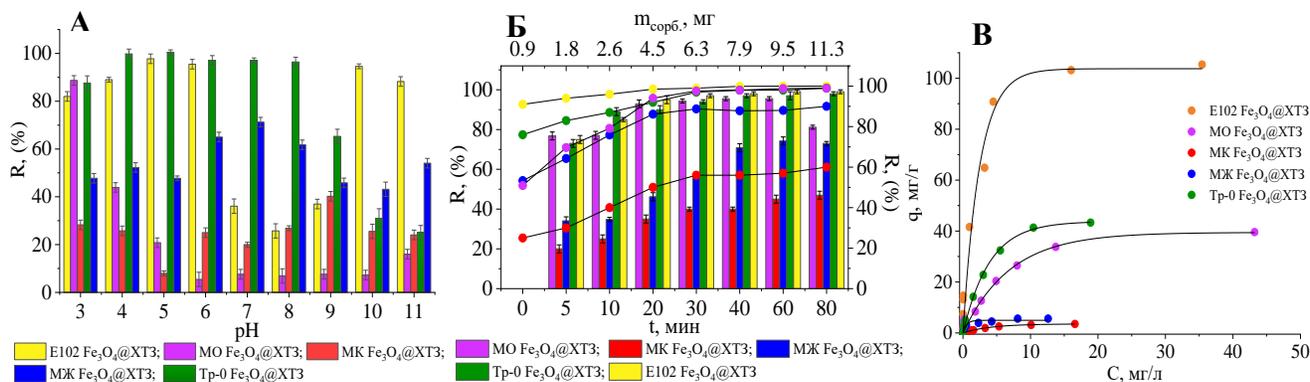


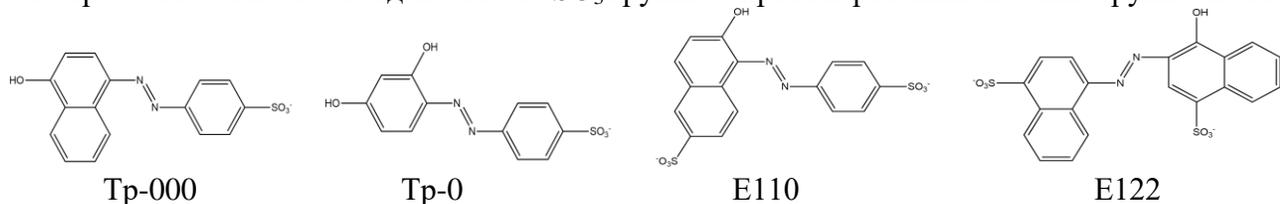
Рис. 4. Влияние заместителей на степень извлечения азокрасителей МЖ, МО, МК, Тр-0 и Е102 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$ (А); времени контакта фаз (столбцы) и массы сорбента (кривые) (Б) ($C_{\text{крас.}} = 10 \mu\text{M}$); изотермы сорбции (В) (298К, $n=3$, $P=0.95$).

в *n*-положении к азогруппе, хорошо сорбируется только при pH 3 (около 90%), но уже при pH 4 степень извлечения уменьшается в 2 раза. Увеличение времени и массы сорбента позволяет достигать 90 %-ной сорбции МО, что соответствует изотерме (рис. 4 В).

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%. В интервале pH от 9 до 11 степень извлечения уменьшается с 70 до 30%, что может быть связано с диссоциацией ОН-группы в *n*-положении к азогруппе, изменении ориентации молекулы по отношению к полимеру и уменьшению локальности электростатического взаимодействия.

Сильное влияние природы заместителей видно также на примере Е102 (рис. 4), в молекуле которого, кроме $-\text{SO}_3$ группы, присутствует карбоксильная группа. Высокая степень извлечения красителя (90 – 98 %) проявляется в интервале pH 4 – 6, затем в интервале pH 7 – 9 она уменьшается до 20 – 30 %, а при pH 10 – 11 снова 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.

Влияние ОН группы (сорбция на ХТЗ). Видно (рис. 5), что степень извлечения для азокрасителей Тр-000, Тр-0, Е110, и Е122 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XTЗ}$ с увеличением pH изменяется не одинаково. Наибольшее извлечение аналита наблюдается в кислой и слабокислой области в интервалах pH 3–5 для Тр-000, pH 3–6 для Е110, pH 3–8 для Тр-0, pH 7–8 для Е122, т.е. в основном в условиях существования однозарядного аниона с диссоциированной сульфогруппой. Резкое уменьшение степени извлечения, связанное с диссоциацией ОН-группы, в щелочной области наблюдается для азокрасителей: Тр-000 (после pH 8) и Е110 (после pH 6) с 99% до 5-10% (pH 9-11) и с 97% до 12-18% (pH 10-11). Сорбция в кислой области вызвана электростатическим взаимодействием $-\text{SO}_3$ группы с протонированными аминогруппами ХТЗ



на поверхности модифицированных МНЧ. Таким образом, диссоциация гидроксильной группы приводит к образованию двухзарядного аниона и ухудшает сорбцию, например рК Тр-000 равна

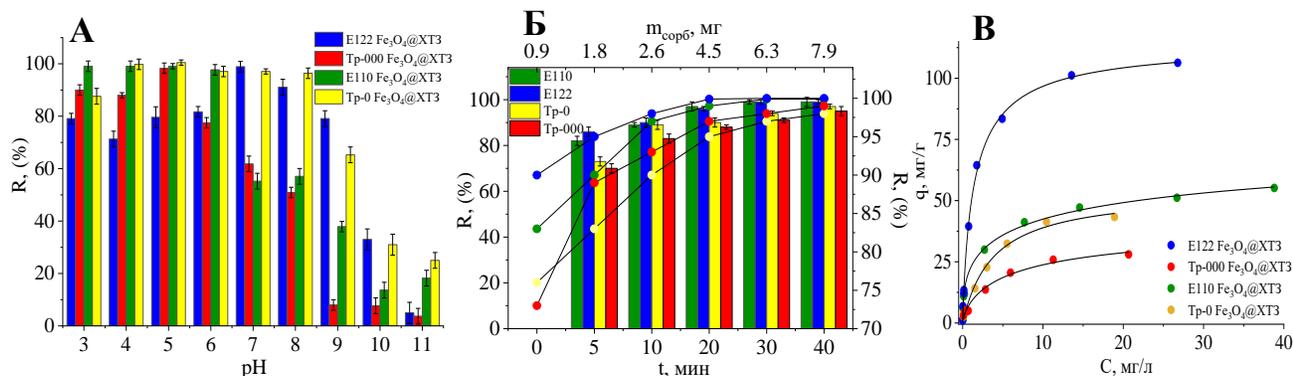
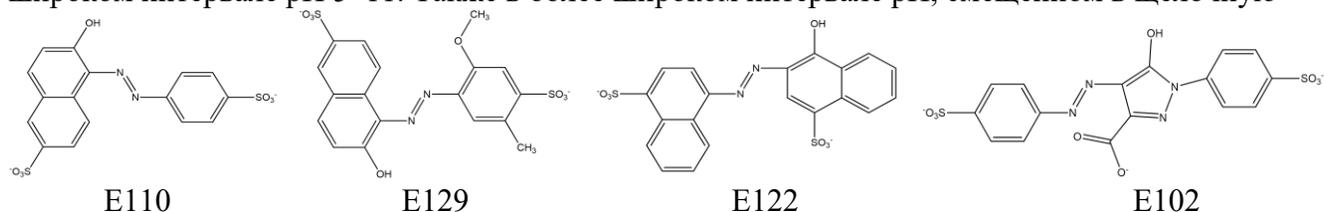


Рис. 5. Влияние ОН группы азокрасителей ТР-000, ТР-0, Е110 и Е122 и рН (А); времени контакта фаз (столбцы) и массы сорбента (кривые) (Б) на степень извлечения азокрасителей на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ ($C_{\text{крас.}} 10 \mu\text{M}$); изотермы сорбции (В) (298К, $n = 3$ $P = 0.95$).

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 *o*-положении к азогруппе и связана с азотом азогруппы в квазиароматический цикл, поэтому её рК смещается в область рН 10–11 и азокрасители хорошо сорбируются до рН 8–9. Таким образом, наличие недиссоциированных ОН-групп способствует расширению интервала рН сорбции, а их диссоциация уменьшает степень извлечения красителя $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$, взаимодействие с которым в кислой среде может быть электростатическим, а в нейтральной и щелочной средах добавляется Н-связь и гидрофобное взаимодействие.

Влияние ОН группы (сорбция на ПЭИ). Показано, что сорбция Е102 (рис. 6) протекает по-разному на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$: на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ в интервале рН 7–9 она резко ухудшается, а при рН 10–11 снова растет, а на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ степень извлечения 97–100% в широком интервале рН 5–11. Также в более широком интервале рН, смещенном в щелочную



область, извлекаются сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ красители Е122 (рН 5–10) и Е129 (рН 6–10). Диссоциации их ОН-групп мешает Н-связь с атомом азота азогруппы. Возможно, в связывании этих красителей участвует и гидрофобное взаимодействие.

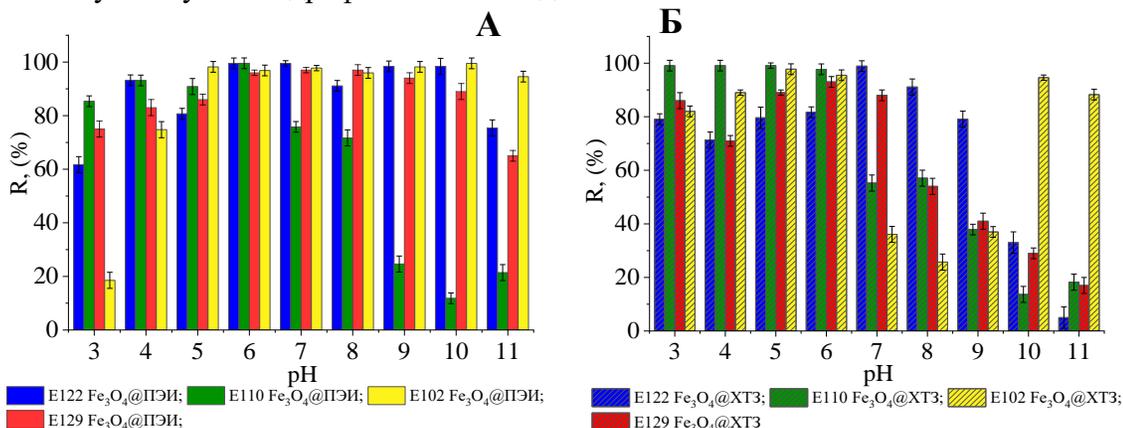
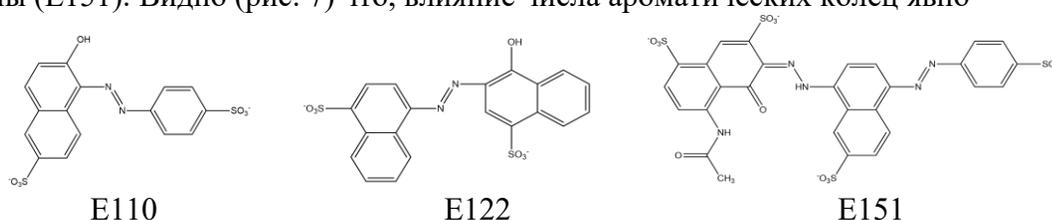


Рис. 6. Влияние ОН-группы Е110, Е129, Е122 и Е102 на сорбцию на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (А) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (Б) 298К, $n = 3$ $P = 0.95$).

Влияние числа ароматических циклов в структуре моно и бисазокрасителей.

Влияние числа ароматических циклов и гидрофобного фактора оценивали сравнением азокрасителей с 3, 4, 5-ю бензольными кольцами, которые содержали по одной ОН-группе в *o*-положении к азогруппе (т.е. не диссоциировали до рН10) и по 2 (Е110 и Е122) или 4 сульфогруппы (Е151). Видно (рис. 7) что, влияние числа ароматических колец явно



прослеживается при сравнении сорбции Е110 и Е122 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@PЭИ$: чем больше таких колец, тем выше степень извлечения и тем дальше интервал рН взаимодействия смещен в щелочную область. Этот факт подтверждает и сорбция бисазосоединения Е151, имеющего в молекуле 5 ароматических колец, степень извлечения которого превышает 90% в интервале рН 6–9. При сорбции на ХТЗ описанная тенденция в целом сохраняется, однако только до рН 9, но в кислой области лучше извлекается Е110. Эти наблюдения согласуются с интервалом рН положительного значения дзета-потенциала сорбентов (см. рис. 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 наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@PЭИ$ в связи с увеличением числа активных центров, способных взаимодействовать электростатически или за счет Н-связей с молекулами синтетических азокрасителей.

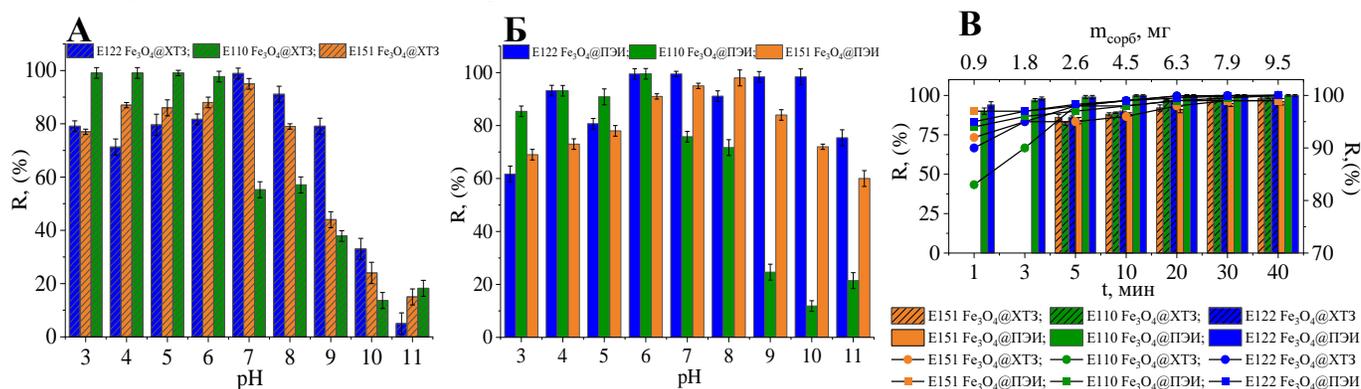
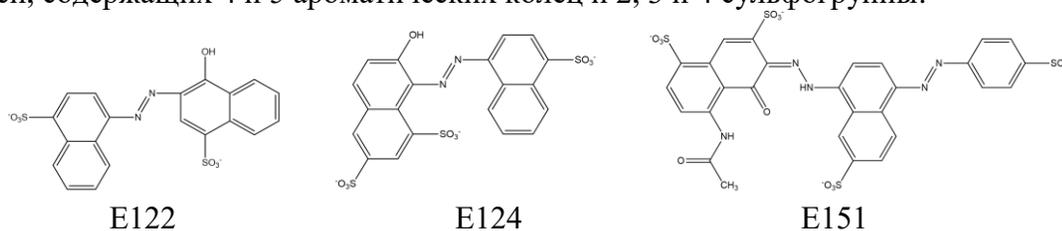


Рис. 7. Влияние числа ароматических циклов Е110, Е122 и Е151 на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XTЗ$ (А) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@PЭИ$ (Б); влияние времени контакта фаз (столбцы) и массы сорбента (кривые) (В) на степень извлечения азокрасителей ($\text{Fe}_3\text{O}_4@PЭИ$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@XTЗ$, $C_{\text{крас.}} = 10 \mu\text{M}$, 298 К, $n = 3$ $P = 0.95$)

Влияние числа сульфогрупп прослеживали на примере модификации МНЧ как полиэлектролитами, так и индивидуальными молекулами ЦТАБ на примере трех пищевых азокрасителей, содержащих 4 и 5 ароматических колец и 2, 3 и 4 сульфогруппы.



Из сравнения результатов, представленных на рис. 8, видно, что сорбция всех трёх пищевых кислотных красителей на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТА$ протекает не совсем логично: в кислой среде, несмотря

на катионный заряд МНЧ, она либо отсутствует (E151), либо заметна только при pH 3, а к pH 5 падает почти до нуля. Сравнение с рис. 3 показывает, что в такой же последовательности сильно уменьшается ζ -потенциал наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТА. Полное отсутствие сорбции E151 можно объяснить невозможностью локального взаимодействия одного катионного центра ЦТА на МНЧ с многозарядным анионом красителя. В то же время в интервале pH 6-11, когда ζ -потенциал МНЧ становится отрицательным, степень извлечения всех трёх красителей близка к 100%. Сопоставление этих двух фактов (рис. 3 и 8 (А, Б, В)) позволяет предположить, что после pH 6 катион ЦТА частично десорбируется в раствор, образует в нём нейтральный гидрофобный ионный ассоциат с азокрасителем по $-\text{SO}_3$ группе, который и адсорбируется на МНЧ при pH 6-11.

Другой характер сорбции наблюдается на МНЧ, модифицированных полиэлектролитами. Наибольшую степень извлечения на МНЧ@ПЭИ в самом широком интервале pH 4-11 имеет

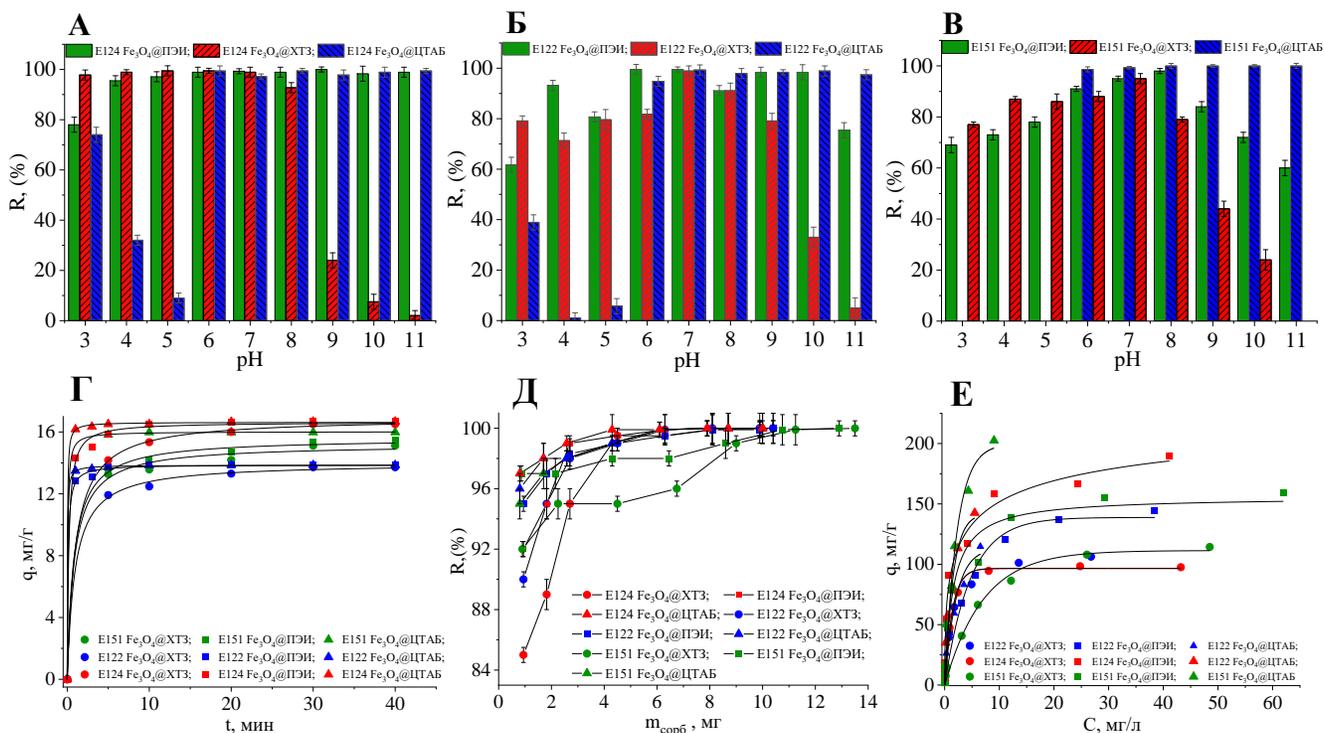


Рис. 8. Влияние числа сульфогрупп в структуре азокрасителей E124 (А), E122 (Б) и E151 (В) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ XT3; $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПЭИ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТА; влияние времени контакта фаз (Г) и массы сорбента (Д) на степень извлечения азокрасителей ($C_{\text{крас.}} = 10 \mu\text{M}$) и изотермы сорбции (Е) ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПЭИ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ XT3 $m = 2.6$ и 2.9 мг, 298K , $n=3$ $P=0.95$).

E124, в составе которого 3 $-\text{SO}_3$ группы. В несколько меньшей степени (pH 4-10) извлекается E122, который близок по структуре E124, но содержит только 2 $-\text{SO}_3$ группы. Краситель E151, как и в случае с $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ЦТА, хуже извлекается наночастицами МНЧ@ПЭИ. Такая же закономерность извлечения характерна и для $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ XT3 с той лишь разницей, что степень извлечения резко падает после pH 8, когда исчезает положительный ζ -потенциал на поверхности МНЧ. На рис. 8 приведены также кинетические зависимости сорбции этих красителей (Г), степени их извлечения от массы сорбента (Д) и изотермы их сорбции (Е).

Влияние природы модификатора. В предыдущих разделах показано, что она играет важную роль при оценке влияния ОН-, сульфогрупп и числа ароматических колец в молекулах кислотных азокрасителей. В данном разделе рассмотрим влияние природы модификатора на

примере синтетических основных азокрасителей: МЖ, ХИ и ФАДПА; в структуре последнего содержатся две карбоксильные группы.

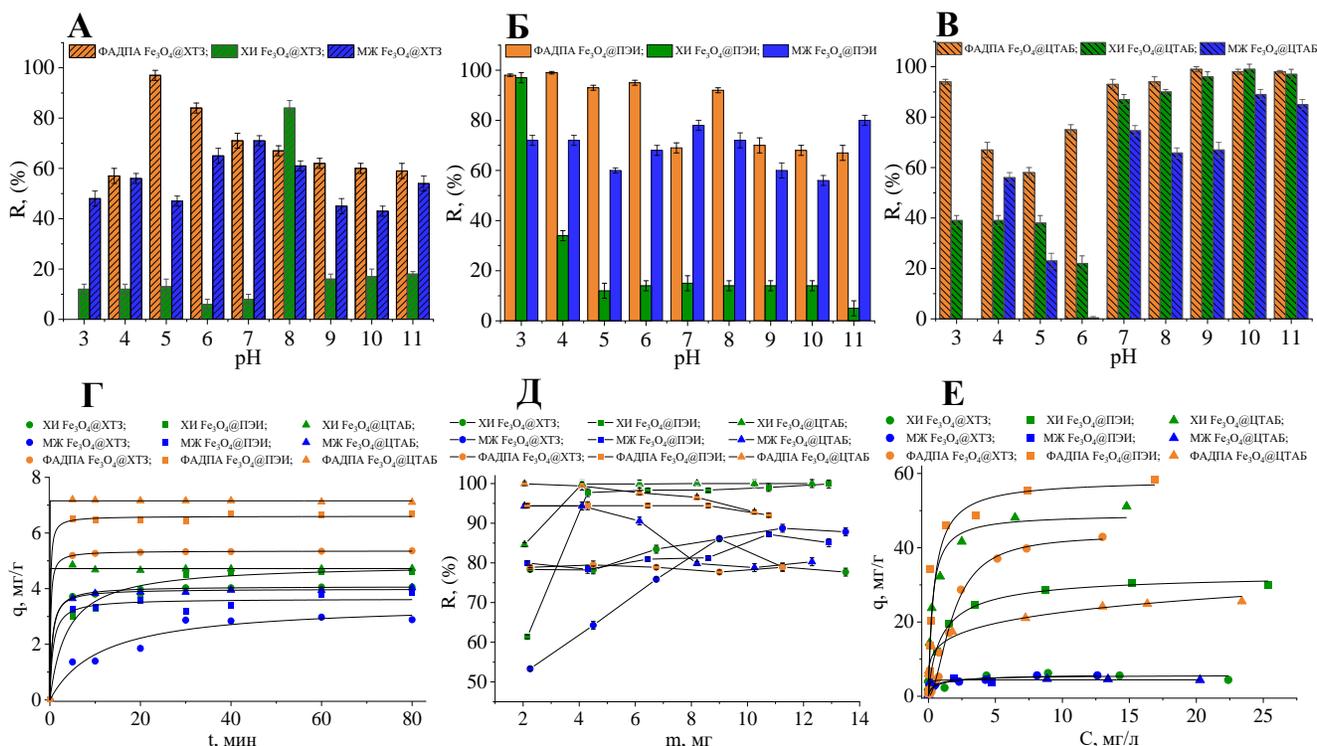


Рис. 9. Влияние природы модификатора ХТЗ (А), ПЭИ (Б) и ЦТАБ (В); влияние времени контакта фаз (Г), массы сорбента (Д) на степень извлечения азокрасителей (Скрас.10 μM); изотермы сорбции (Е) ($\text{Fe}_3\text{O}_4@PЭИ$, $m = 4.3, 10.8,$ и 4.3 мг; $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$, $m = 9, 11.3$ и 2.7 мг; $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТА$, $m = 4.1, 2.6$ мг (ХИ, МЖ и ФАДПА), 298К, $n=3$ $P=0.95$).

Видно, что природа модификатора сильно влияет на сорбцию основных азокрасителей. Азокраситель ХИ, в структуре которого две NH_2 -группы, до рН примерно 5.5 находится в протонированной форме и практически не взаимодействует с положительно заряженной поверхностью $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТА$. Степень извлечения 97% наблюдается только для $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ при рН 3, возможно за счет Н-связи с не протонированными третичными группами ПЭИ. Во всех остальных случаях степень извлечения остается на уровне 15 %. Интересно, что на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТА$ степень извлечения после рН 7 резко увеличивается и в щелочных рН, достигает максимума. Причиной может быть высказанное выше предположение об удалении катиона ЦТА с поверхности сорбента, которое может приводить к прямой сорбции хризоидина на поверхности наночастиц Fe_3O_4 за счет Н-связи. Похожее поведение отмечается и для МЖ, в структуре которого имеется диметиламиногруппа с рК около 3.5. Более высокая степень извлечения полиэлектролитами МЖ, по сравнению с ХИ, может быть связана с гидрофобным взаимодействием с модификатором двух метильных групп МЖ.

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

Десорбция азокрасителей. Для реализации полного цикла МТФЭ и оценки возможности повторного использования сорбента исследовали десорбцию пищевых азокрасителей с МНЧ магнетита, модифицированных катионными полиэлектролитами. Предварительно в качестве элюента апробировали несколько растворителей и их смесей, описанных в литературе. Установлено, что наиболее эффективными оказались водные растворы 0.1 М NaOH (таблица 1).

Таблица 1. Влияние природы элюента на десорбцию пищевых азокрасителей с поверхности Fe₃O₄@ХТЗ

	R _{десорбции} , (%)		
	0.1 М NaOH	1.0 М NaOH	NH ₄ OH:C ₂ H ₅ OH (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

Это объясняется тем, что основными движущими силами сорбции сульфосодержащих красителей на катионных полиэлектролитах являются электростатические. Поэтому основой их разрушения и, следовательно, десорбции должно быть депротонирование ПЭИ и ХТЗ в щелочной среде. С увеличением времени контакта фаз и объема 0.1 М NaOH степень извлечения азокрасителей возрастала: при добавлении 4 мл NaOH в течение 5 мин элюируется 100% E122, 99% E124, 98% E110 и 97% E102. После семи последовательных циклов адсорбции-десорбции, эффективность извлечения азокрасителей на МНЧ сохранилась: степень извлечения составила более 94% для E110 и E122 на Fe₃O₄@ПЭИ и 75-80% для E129 и E151 на Fe₃O₄@ХТЗ.

Коэффициенты концентрирования и распределения анионных азокрасителей исследовали спектрофотометрическим методом, определяя концентрацию красителей в растворе после отделения магнитом наночастиц при сорбции в статических условиях на МНЧ Fe₃O₄@ПЭИ и Fe₃O₄@ХТЗ. С целью повышения эффективности концентрирования на примере пищевых азокрасителей изучена зависимость степени извлечения и коэффициента концентрирования от объема анализируемого раствора. Влияние рассматриваемых факторов на коэффициенты распределения (*IgD*) и коэффициенты концентрирования (*K*) в статических условиях на модифицированных МНЧ приведены в таблице 2. Рассчитанные значения коэффициентов концентрирования изменяются в интервале (1.6 – 3.2)10³, а коэффициентов распределения (*IgD*) 4.6-5.5. Применение МНЧ позволяет проводить концентрирование пищевых азокрасителей в 75 раз.

Изотермы и кинетика сорбции азокрасителей. Характер взаимодействия сорбента с красителями анализировали используя модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 10). Высокие значения коэффициентов детерминации (R²>0.99) (рис.10) позволяют для описания процесса сорбции использовать преимущественно модель Ленгмюра т.к. она достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными для всех пищевых азокрасителей и с предполагаемым механизмом электростатического взаимодействия между анионом красителя и катионным центром полиэлектролита, сорбированного на наночастицах магнетита.

Максимальные значения сорбционной емкости с использованием модифицированных МНЧ магнетита на Fe₃O₄@ХТЗ для E102, E110, E122, E124, E129 и E151 составляют 104, 57, 142, 139, 83 и 119 мг/г, соответственно; на Fe₃O₄@ПЭИ 176, 150, 151, 204, 98 и 189 мг/г, соответственно. Сорбционная емкость красителей, содержащих основные группы, (МО, МЖ, ХИ, ФАДПА) на Fe₃O₄@ХТЗ – 44, 6.0, 6.0, 46 мг/г; на (МК, МЖ, ХИ, ФАДПА) Fe₃O₄@ПЭИ -

20, 18, 33, 56 мг/г; (МО, МК, МЖ, ХИ, ФАДПА) на Fe₃O₄@ЦТАБ - 47, 34, 24, 57, 26 мг/г, т.е. значительно ниже, чем для кислотных азокрасителей. По форме изотермы с помощью безразмерного коэффициента $R_L = 1/(1+C_0K_L)$, который изменяется в интервале 0.58–0.89, показано, что процесс адсорбции является «благоприятным» ($0 < R_L < 1$), как на Fe₃O₄@ХТЗ, так и Fe₃O₄@ПЭИ.

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 (рис. 11). Как видно из полученных данных высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0.99$) позволяют для описания процесса сорбции предложить модель сорбции псевдо-второго порядка. В рамках кинетической модели сорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядка на основании графических данных были рассчитаны параметры скорости сорбции и построена диффузионная модель Бойда и модель внутрочастичной диффузии Веббера-Морриса.

Таблица 2. Зависимость lgD , K от массы сорбента, при концентрировании из 200 и 300мл $C_{крас.} \cdot 10^{-7}$ и $7 \cdot 10^{-8}$ М в объем элюата 4 мл, 298 К, время контакта фаз 15 и 30 минут, (n = 3, P = 0.95)

200 мл				
$m_{сорб}, мг$	E110 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		E122 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
7.8	4.6 ± 0.3	16 ± 3	4.7 ± 0.4	17 ± 3
18	4.7 ± 0.3	9 ± 4	4.8 ± 0.3	9 ± 4
26	4.8 ± 0.4	7 ± 3	5.1 ± 0.2	7 ± 4
39	5.2 ± 0.2	6 ± 2	5.3 ± 0.3	6 ± 3
$m_{сорб}, мг$	E124 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		E151 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
7.8	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
300 мл				
$m_{сорб}, мг$	E110 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ		E122 на Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	
	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
7.8	5.1 ± 0.3	30 ± 5	5.3 ± 0.4	32 ± 5
18	5.0 ± 0.4	14 ± 3	5.1 ± 0.4	15 ± 4
26	5.1 ± 0.2	11 ± 3	5.3 ± 0.3	11 ± 3
39	5.4 ± 0.3	10 ± 2	5.5 ± 0.3	10 ± 3

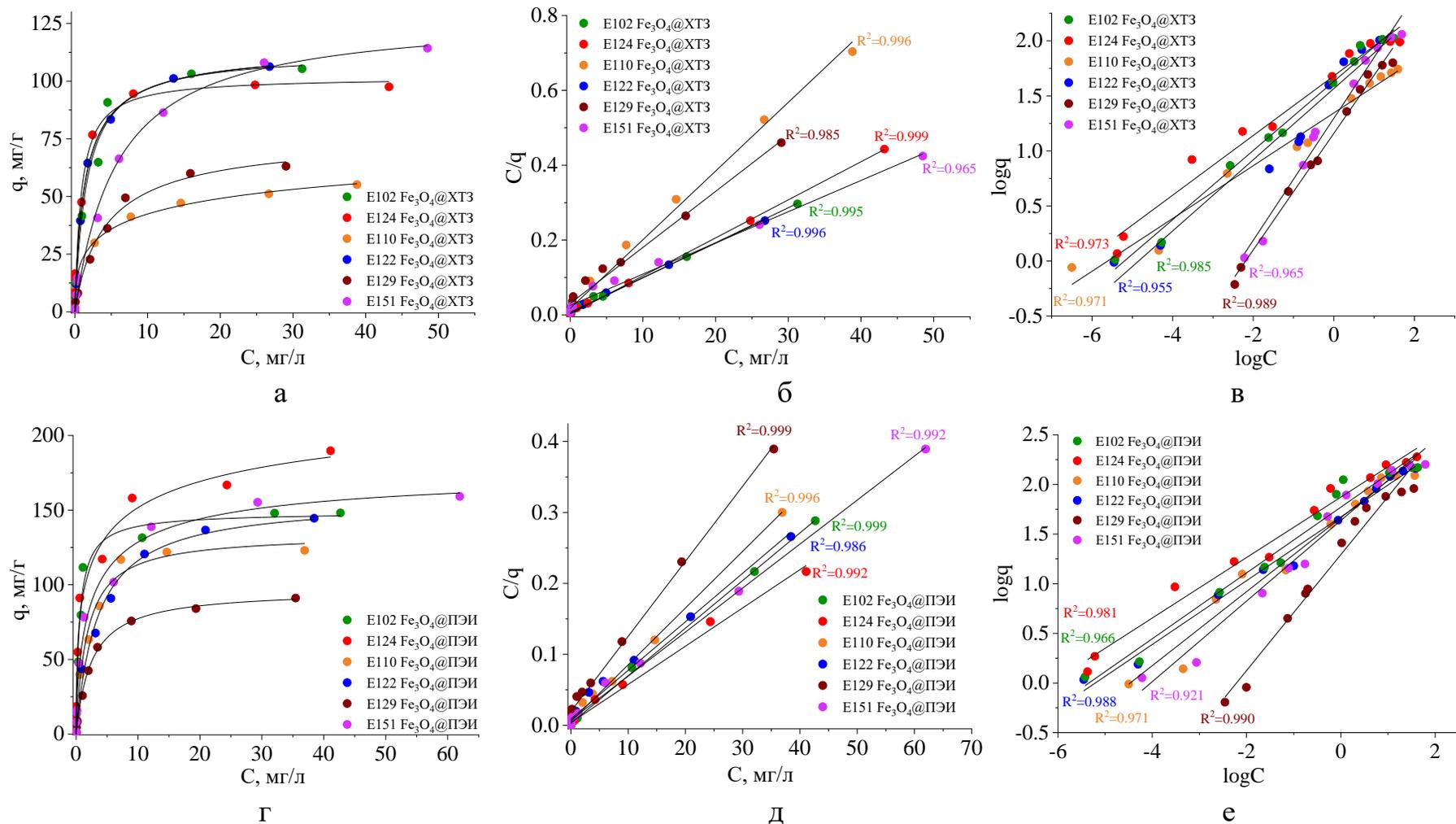
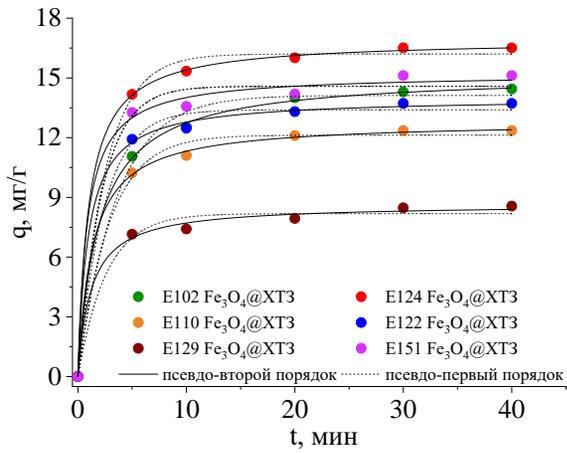
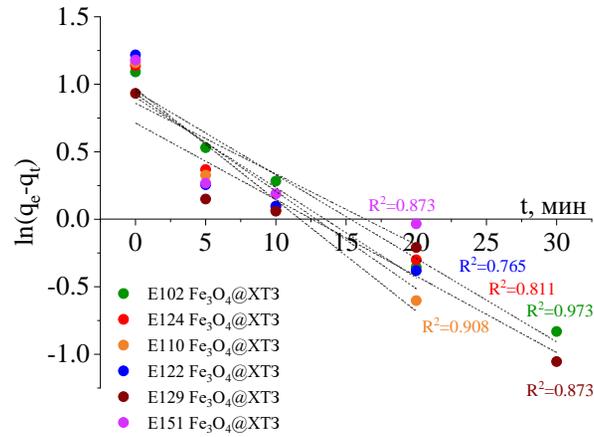


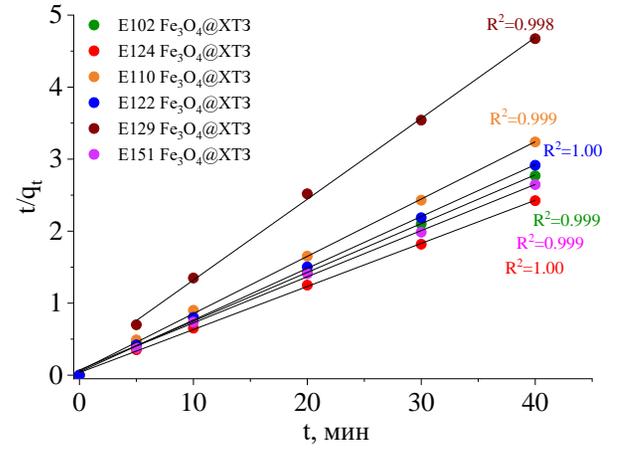
Рис. 10. Изотермы сорбции азокрасителей на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$ (а) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ (г); линейный вид изотерм моделей Ленгмюра (б, д) и Фрейндлиха (в, е) сорбции азокрасителей на $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ПЭИ}$ ($n=3$, $R=0.95$)



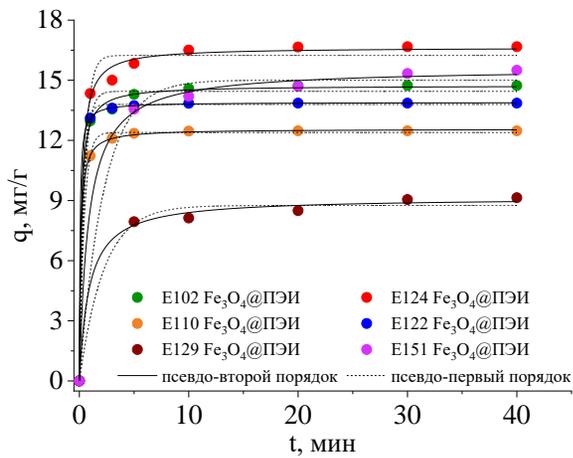
а



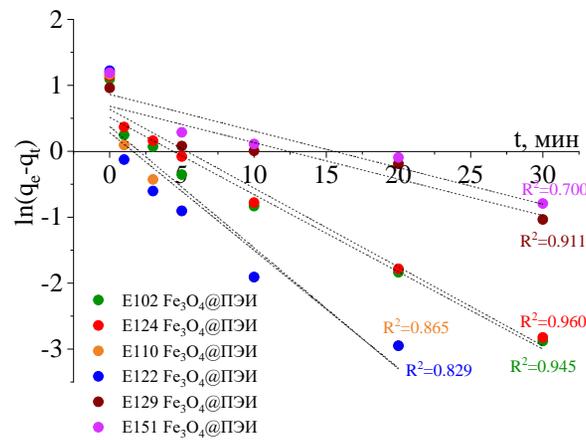
б



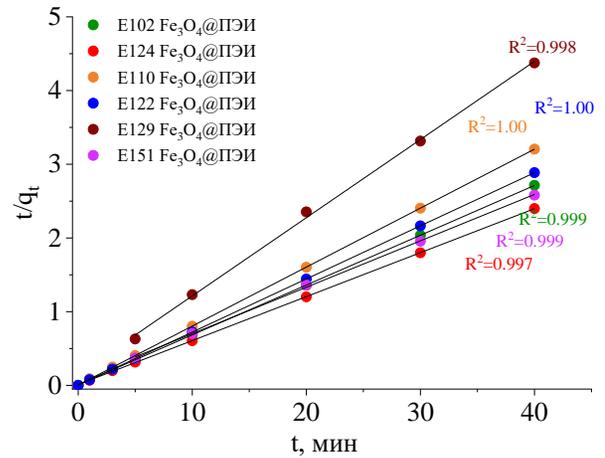
в



г



д



е

Рис. 11. Кинетические зависимости сорбции азокрасителей (E102, E110, E122, E124, 129 и E151) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (г); псевдо-первого порядка $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (б) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (д) и псевдо-второго порядка $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (в) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (е).

Определение пищевых азокрасителей в объектах с концентрированием на МНЧ

В таблице 3 приведены уравнения градуировочных зависимостей, диапазоны определяемых концентраций и рассчитанные пределы обнаружения азокрасителей.

Таблица 3. 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	7.0	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

Сорбционно-спектрофотометрическое определение пищевых азокрасителей

Методика с МТФЭ применена для определения E129, E110, E102 и E124 в объектах (таблица 4).

Таблица 4. Определение азокрасителей в пищевых объектах методом добавок с применением МНЧ Fe₃O₄@ПЭИ (n=3, P=0.95)

Объект анализа	Краситель	Прямая СФМ С, мг/л (мг/г)	S _r , %	СФМ метод добавок		Метод с МТФЭ С _x , мг/л (мг/г)	S _r , %
				С _{доб} , мг/л (мг/г)	С _x , мг/л (мг/г)		
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		
Пастилки «Доктор Мом» со вкусом малины	E122	(0.10±0.01)	10	(0)	(0.10 ± 0.02)	(0.09±0.03)	11
				(5.03)	(5.1 ± 0.4)		
				(9.97)	(10.3 ± 0.8)		
				(15)	(15 ± 2)		
Мультивитамин «Наас апельсин»	E110	(0.396 ± 0.010)	1.2	(0)	(0.394 ± 0.003)	(0.393±0.012)	1.0
				(0.041)	(0.435 ± 0.004)		

Из табл. 4 видно, что относительная погрешность при определении красителей в пищевых объектах не превышала 11%. Таким образом, разработанная методика с применением МТФЭ на

наночастицах магнетита, модифицированных ПЭИ, применима для определения пищевых азокрасителей E129, E124, E110 и E102.

Сорбционно-хроматографическое определение пищевых азокрасителей в их смеси

Для оценки правильности результатов определения пищевых азокрасителей по методике с применением МТФЭ в качестве независимого метода применяли метод ВЭЖХ (таблица 5).

Таблица 5. Результаты определения красителей в пищевых объектах ($F_{\text{табл.}} = 19$; $t_{\text{табл.}} = 4.3$; $n=3$, $P=0.95$)

Объект анализа	Краситель	СФМ+МТФЭ, мг/л (мг/г)	S _r , %	ВЭЖХ, мг/л (мг/г)	S _r , %	Критерий	
						F _{эксп}	t _{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
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

Из таблицы 5 видно, что между результатами, полученными спектрофотометрическим методом с применением сорбционного концентрирования на наночастицах магнетита, модифицированных ПЭИ, и методом ВЭЖХ нет статистически значимого различия, стандартное отклонение не превышало 12%. Разработанная методика перспективна для определения азокрасителей в других пищевых и лекарственных препаратах.

Сорбционно-спектрофотометрическое определение азокрасителей в их смеси с применением хемометрического подхода 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. В таблице 6 приведены результаты определения пищевых красителей в реальных объектах с помощью разработанной методики сорбционно-спектроскопического определения с

Таблица 6. Результаты определения красителей в пищевых объектах ($F_{\text{табл.}} = 19$; $t_{\text{табл.}} = 4.3$; $n=3$, $P=0.95$)

Объект анализа	Краситель	СФМ+МТФЭ+ PLS1		ВЭЖХ		Критерий	
		C, мг/г (мг/л)	S _r %	x±Δx, мг/г (мг/л)	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
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

применением метода PLS1 в сравнении с методикой ВЭЖХ. Как видно из данных табл. 6, полученные значения F- и t- критериев, меньше соответствующих табличных, что подтверждает правильность результатов по предложенной хемо-сорбционно-спектроскопической методике

определения красителей в их смеси без предварительного разделения методом ВЭЖХ. Погрешность определения не превышает 14%.

Перспективы

Кроме азосоединений проведены предварительные исследования по сорбции на МНЧ с указанными видами модификаторов следующих классов красителей: ксантеновых красителей кислотного типа (флуоресцеин (ФЛ), эозин (ЭО), эритрозин (ЭРТ)); ксантеновых красителей основного типа (родамин С (РС) и родамин 6Ж (Р6Ж)); основных трифенилметановых красителей (кристаллический фиолетовый (КФ), метиловый зеленый (МЗ)). 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 $Fe_3O_4@PAK$, а основные катионные красители РС, Р6Ж и КФ сорбировали на $Fe_3O_4@PAK$ и $Fe_3O_4@DDC$. Изучены факторы, определяющие сорбцию синтетических катионных и ксантеновых красителей на МНЧ, в частности значение pH среды, масса сорбента, время перемешивания, концентрация красителя. 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. 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, а не полиэлектролит. Сорбция эффективна для любых модификаторов, но десорбция лучше протекает в случае модификации ЦТАБ. Для выявления фундаментальных закономерностей сорбции и десорбции детальные исследования более широкого круга биологически активных веществ будут продолжены.

ВЫВОДЫ

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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ$. На основании варьирования рН 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-

найденно». 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).

Основные публикации по теме диссертационной работы

Статьи в журналах

1. Казими́рова К.О., Штыков С.Н. Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномангнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами // Сорбц. хроматогр. процессы. 2023. Т. 23. № 6. С. 980-992. DOI: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9016
2. Алексенко С.С., Казими́рова К.О., Штыков С.Н. Сравнительная оценка содержания свободных фенольных соединений и антиоксидантной активности различных образцов гречихи // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 8. С. 704 -713. DOI: 10.1134/S1061934822080020
3. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Казими́рова К.О., Штыков С.Н. Магнитная твердофазная экстракция и флуориметрическое определение некоторых фторхинолонов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 31-42. DOI: 10.1134/S1061934820010062
4. Казими́рова К.О., Штыков С.Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2018. Т.18. № 2. С.126-133. DOI: 10.18500/1816-9775- 2018-18-2-126-133
5. Казими́рова К.О., Хабибуллин В.Р., Решетникова И.С., Егунова О.Р., Штыков С.Н. Концентрирование пищевых азокрасителей E110 и E124 на наночастицах магнетита, модифицированных ЦТАБ // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2017. Т.17. № 2. С. 138-142. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-138-142
6. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В., Казими́рова К.О., Хабибуллин В.Р., Желобецкая Е.А., Штыков С.Н. Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэтиленимином // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2016. Т.16. № 1. С. 48-52. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-48-52

Статьи в сборниках, индексируемых в РИНЦ

7. Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Казими́рова К.О., Штыков С.Н. Сорбция синтетических красителей на наночастицах магнетита, модифицированных полиакриловой кислотой и хитозаном методом lbl // «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Межвуз. сб. науч. трудов XV Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: изд-во «Саратовский источник» 2021. С.102-104. ISBN 978-5-6047271-3-3
8. Казими́рова К.О., Кузнецова Е.В., Демидова А.С., Штыков С.Н. Сорбция метилового оранжевого и метилового красного на магнитных наночастицах магнетита, модифицированных полиэлектролитами // «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Межвуз. сб. науч. трудов. XV Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: изд-во «Саратовский источник». 2021. С. 115-117. ISBN 978-5-6047271-3-3
9. Аширова В.И., Казими́рова К.О. Влияние кислотности среды на сорбцию пищевых азокрасителей E110 и E122 наночастицами магнетита, модифицированными полиэтиленимином // «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Межвуз. сб. науч. трудов XIV Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: изд-во «Саратовский источник». 2020. С. 77-79. ISBN 978-5-6045303-8-2

10. Казими́рова К.О., Аширова В.И., Штыков С.Н. Применение наномагнетита для сорбции азокрасителей // «Химия биологически активных веществ»: Межвуз. сб. науч. трудов II Всерос. конф. с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2019. С. 42-44. ISBN 978-5-91879-983-3
11. Казими́рова К.О., Штыков С.Н. Сорбционные свойства наночастиц магнетита, функционализированного катионными полиэлектролитами // «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Межвуз. сб. науч. трудов XIII Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: изд-во «Саратовский источник». 2018. С. 68-70. ISBN 978-5-91879-860-7
12. Казими́рова К.О., Штыков С.Н. Синтез и модификация наночастиц магнетита хитозаном // «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Межвуз. сб. науч. трудов XII Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: изд-во «Саратовский источник». 2017. С. 95-97. ISBN 978-5-91879-733-4
13. Егунова О.Р., Герман С.В., Решетникова И.С., Казими́рова К.О., Хабибуллин В.Р., Штыков С.Н. Физико-химические характеристики наномагнетита, стабилизированного катионным полиэлектролитом и катионным ПАВ // «Химическая технология функциональных наноматериалов». Сб. трудов Всерос. молодежной конф. с международ. участием / под ред. чл.-корр. РАН Е.В. Юртова. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. С. 85-86. ISBN 978-5-4411-0003-8.

По материалам диссертационной работы опубликовано также 25 тезисов докладов.

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.