



УДК 543.054

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ E110 И E124 НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦТАБ

К. О. Казимилова, В. Р. Хабибуллин, И. С. Решетникова,
О. Р. Егунова, С. Н. Штыков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: shtykovsn@mail.ru

На примере двух пищевых азокрасителей предложена технология их сорбции и концентрирования на наночастицах магнетита, модифицированных катионами цетилтриметиламмония. Изучено влияние pH раствора, времени перемешивания, массы сорбента и концентрации азокрасителей на их сорбцию, найдены оптимальные условия их извлечения. Установлено, что оптимальным для сорбции является pH 5. Найдены условия количественного (95–99%) извлечения указанных красителей.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, модификация, бромид цетилтриметиламмония, пищевые азокрасители, сорбция, концентрирование.

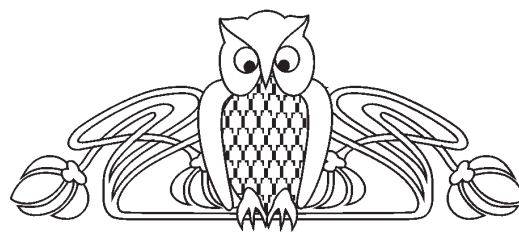
Preconcentration of E110 and E124 Food Azodyes on Magnetite Nanoparticles Modified by CTAB

К. О. Kazimirova, V. R. Khabibullin, I. S. Reshetnikova,
O. R. Egunova, S. N. Shtykov

Synthetic azodyes are widely used in paint, textile, plastic, and food, beverage, and leather, cosmetic, pharmaceutical and paper industries to make products more visually attractive to consumers. Therefore, they are also the components of waste waters and should be removed due to their potential risk to human health. Many techniques have been employed to eliminate dyes from waste water and do to preconcentration before analysis in food or beverage objects. One of the most popular and effective is magnetic solid-phase extraction (MSPE) with the use of magnetic nanoparticles (MNP). The aim of this work was the synthesis of magnetite nanoparticles, their modification and application to sorption and preconcentration of two widely used food azodyes E110 and E124. Superparamagnetic magnetite MNP were synthesized by co-precipitation of Fe(III) and Fe(II) 2:1 salts and then their surface was modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to improve the stability of MNP and their adsorption properties with respect to azodyes containing sulphonic groups. The effect of various experimental factors: the pH of solution, the influence of concentration, the contact time and the quantity of the MNP sample were studied by using the batch technique. The characterization of the shape, charge, size of MNP and surface modification was performed by dynamic light scattering (DLS), transmittance electron microscopy (TEM) and XRD methods. It was established that the sizes of all MNP modified by CTAB were varied between 8 ± 2 nm with the shell thickness about 1.0 ± 0.1 nm. It was found that positive zeta-potential of modified MNP was at pH 3–6 and the highest extent of sorption (95–99%) of the both azodyes was at pH 5, 3.2 mg of MNP within dyes concentration in water less than $1 \cdot 10^{-5}$ M.

Key words: magnetite nanoparticles, modification, cetyltrimethylammonium bromide, food azodyes, sorption, preconcentration.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-138-142



Введение

В настоящее время синтетические красители широко применяют для придания привлекательного товарного вида синтетическим и природным тканям и полимерным материалам, изделиям из кожи, косметическим препаратам, продуктам питания, кондитерским изделиям и напиткам [1]. Число разрешенных к применению синтетических красителей невелико, их часто фальсифицируют, поэтому необходим контроль как качественного состава, так и количественного содержания таких красителей в различных объектах [2, 3]. Другая проблема – удаление синтетических красителей из сточных вод различных производств [4]. В связи с этим важнейшее значение приобретает разработка новых методов сорбции и концентрирования веществ, позволяющих наиболее полно удалять красители из сточных вод, а также определять их микроколичества в различных, в частности, пищевых объектах.

На смену традиционным методам осаждения и экстракции, широко применявшимся для концентрирования в середине и второй половине XX в., в последние 20 лет пришел метод *сорбционного* концентрирования, одним из вариантов которого является твердофазная экстракция (ТФЭ) [2, 5]. Метод достаточно прост в исполнении, не требует больших материальных затрат, совместим с операцией пробоотбора, не загрязняет окружающую среду. Предложено большое число разных по природе сорбентов, позволяющих количественно, иногда селективно, извлекать из растворов вещества неорганической, органической и биологической природы как в статическом, так и динамическом режимах.

Однако у сорбционного концентрирования есть недостатки, например, значительные затраты времени при отделении сорбента от раствора фильтрованием или центрифугированием. В связи с этим в химическом анализе перспективен метод мицеллярной экстракции, который по-



звolyет объединять стадии концентрирования и фотометрического определения красителей [6–8].

Другой новый подход, получивший распространение в последние 10 лет, состоит в использовании для сорбции и концентрирования красителей магнитных наночастиц (МНЧ) [4, 9, 10]. Важно, что МНЧ позволяют реализовать принципиально новый подход к отделению твердого сорбента от жидкой матрицы в концентрировании, состоящий в использовании явления *суперпарамагнетизма*. Магнитные свойства таких наночастиц возникают только при воздействии на них внешнего магнитного поля и исчезают при его удалении. Этот метод, получивший название магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), позволяет за несколько секунд отделить сорбент от жидкой матрицы, что значительно ускоряет ТФЭ. Анализ литературы показывает, что в МТФЭ наиболее часто применяют модифицированные наночастицы магнетита Fe_3O_4 .

Цель настоящей работы состояла в синтезе, модификации наночастиц магнетита катионами цетилтриметиламмония (ЦТА⁺) и их применении для сорбции методом МТФЭ двух часто применяемых пищевых азокрасителей E110 и E124. Выбор катионного модификатора магнетита связан с тем, что оба исследуемых азокрасителя содержали отрицательно заряженные сульфогруппы.

Экспериментальная часть

Для синтеза наночастиц Fe_3O_4 использовали дистиллированную воду, соли железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich) и NaOH (99.8%, Fluka). Магнетит получали по описанной ранее методике [10] и модифицировали бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (99%, «Acros organics»). Исходные водные растворы красителей (E124 80% основного вещества и E110 85% основного вещества [1]) имели концентрацию 1×10^{-3} М, рабочие растворы получали их разбавлением в день эксперимента. Использовали 0.06 М водный раствор ЦТАБ. Кислотность растворов регулировали добавлением ацетатно-аммиачных буферных растворов в диапазоне рН 3–11. Синтез магнетита проводили в реакторе оригинальной конструкции. Инертную среду в нем создавали пропуская азот (ГОСТ 9293-74). Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd–Fe–В магнит с $(\text{BH})_{\text{макс}} = 40$ МГсЭ. Значения дзета-потенциала в растворах получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Размеры наночастиц магнетита определяли методом просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 120 (Германия), а также на анализаторе Zetasizer Nano-Z. Растворы перемешивали на орбитальном шейкере с аналоговым управлением ELMIS-3.02. Спектры поглощения и оптическую плотность раствора получали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) и на основании полученных данных рассчитывали степень извлечения (%) красителей по формуле

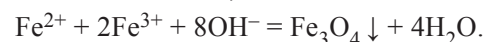
$$R(\%) = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100,$$

где C_0 и C_1 (ммоль/л) – концентрации растворенного вещества в исходном растворе и в надосадочной жидкости соответственно.

Результаты и их обсуждение

Синтез и модификация наночастиц магнетита

Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения при смешивании растворов солей железа в степени окисления +2 и +3 в щелочной среде в атмосфере азота при 40°C и скорости перемешивания 1800 об/мин. Химическая реакция, соответствующая формированию наночастиц магнетита, имеет вид



Наночастицы магнетита формировали в диапазоне рН 9–14 в отсутствие кислорода при соотношении молярных концентраций $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2:1$. Модификацию магнетита проводили смешиванием полученной магнитной жидкости с раствором ЦТАБ (0,06 М) в течение 15 мин на шейкере, получая МНЧ, покрытые ПАВ по типу ядро–оболочка. Процесс модификации катионами ЦТА⁺ контролировали по величине ζ -потенциала МНЧ, значения которого в зависимости от рН раствора представлены в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость дзета-потенциала МНЧ, покрытых ЦТА⁺, от рН среды

рН	3	4	5	6	7	8	9	10
ζ -потенциал, мВ МНЧ@ЦТА ⁺	43	24	12	7	–3	–8	–13	–15
ζ -потенциал, мВ МНЧ	–8	–19	–24	–23	–25	–27	–29	–30

Из табл. 1 следует, что ζ -потенциал синтезированных МНЧ во всем диапазоне рН имеет отрицательные значения, а после модификации катионами ЦТА⁺ в диапазоне рН 3–7 наночастицы магнетита приобретают положительный заряд, обеспечивающий возможность сорбции



анионов красителей за счет электростатического взаимодействия с поверхностью МНЧ.

На рис. 1 приведена микрофотография наночастиц МНЧ@ЦТА⁺, полученная методом ПЭМ.

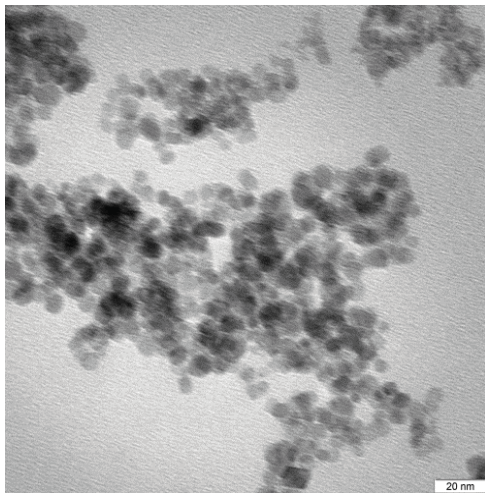


Рис. 1. Микрофотографии МНЧ магнетита, покрытых ЦТАБ

Видно, что МНЧ, модифицированные ЦТАБ, представляют собой отдельные наночастицы,

частично агрегированные в более крупные структуры, при этом средний размер МНЧ магнетита, покрытых ЦТАБ, по данным ПЭМ, составил 8 ± 2 нм с толщиной оболочки 1.0 ± 0.1 нм.

Спектры поглощения и градуировочные графики для определения красителей

Известно, что электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными органическими ионами тем эффективнее, чем меньше их заряд. ЦТА⁺ заряжен положительно во всем интервале рН. В связи с этим нами спектрофотометрически выяснены условия существования азокрасителей, образующих анионы только по сульфогруппам (рис. 2).

Из спектров поглощения красителей видно, что в интервале рН 3–9 изменений не наблюдается, т.е. ОН-группа не диссоциирует и в растворе красители находятся в виде двухзарядных анионов.

Градуировочные графики для определения остаточной концентрации красителей после их сорбции из раствора и расчета степени извлечения представлены на рис. 3.

Градуировочный график для Е124 линеен в интервале $5 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-5}$ М, а Е110 в интервале $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ М.

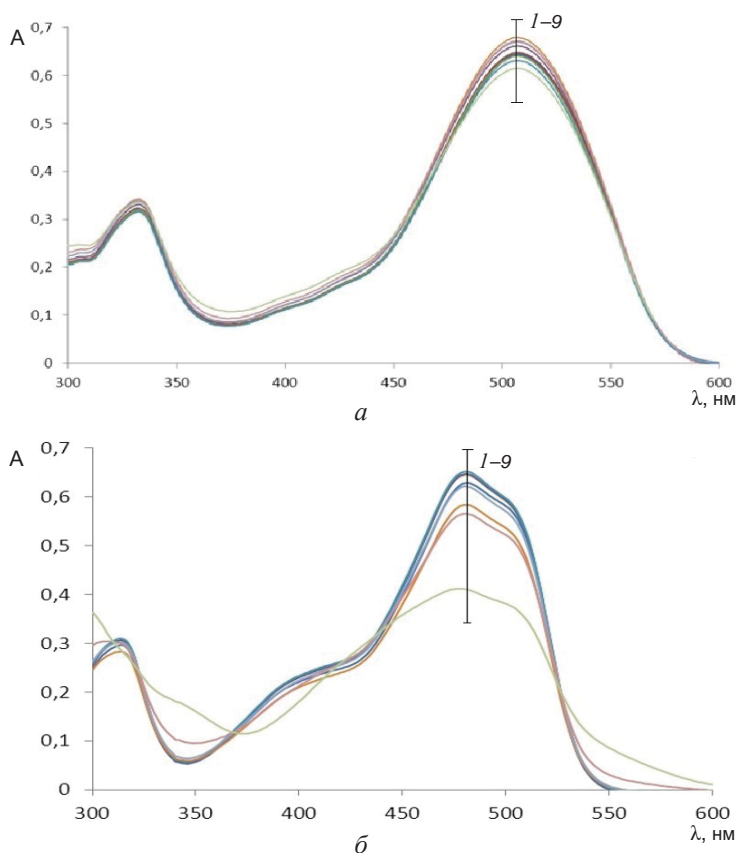


Рис. 2. Влияние рН на спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ М растворов Е-124 (а) и Е-110 (б); рН: 1 – 3; 2 – 4; 3 – 5; 4 – 6; 5 – 7; 6 – 8; 7 – 9; 8 – 10; 9 – 11

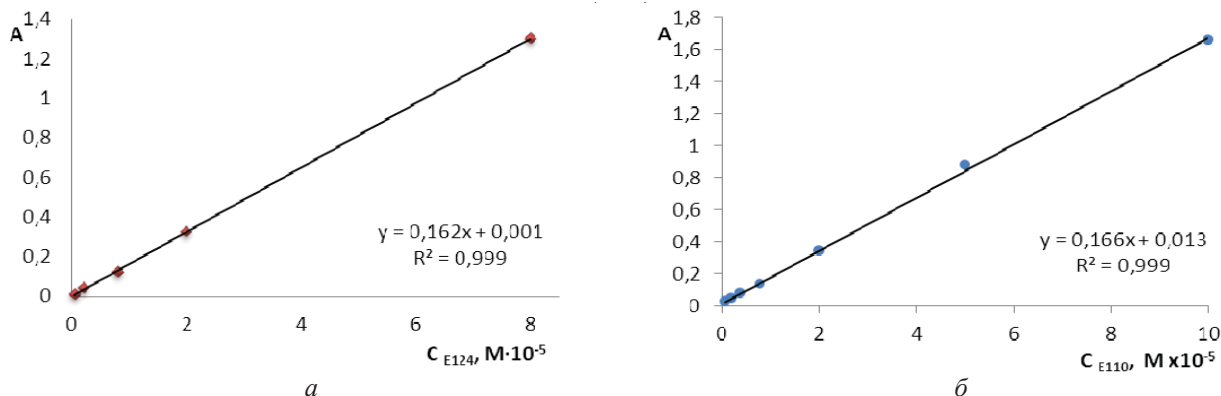


Рис. 3. Градуировочные графики для определения красителя E 124 (а), $\lambda_{\text{макс}} = 508 \text{ нм}$, и E 110 (б), $\lambda_{\text{макс}} = 480 \text{ нм}$, pH 5,0

Сорбционные характеристики пищевых красителей

Влияние pH на степень извлечения показано в табл. 2. Массу сорбента рассчитывали исходя из концентрации наночастиц в магнитной жидкости.

Таблица 2

Влияние pH раствора на степень извлечения (R) красителей на МНЧ магнетита, покрытых ЦТАБ, 25°C, $C_{\text{красит}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, время контакта фаз 30 минут, масса магнетита 1.8 мг

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$R_{E124}, \%$	5	55	85	80	75	65	56	53	45
$R_{E110}, \%$	5	60	89	82	79	68	60	61	48

Из табл. 2 следует, что полного соответствия между величиной дзета-потенциала (максимальный при pH 3) и степенью извлечения нет. Максимум степени извлечения для обоих красителей наблюдается при pH 5. Видно также, что достаточно высокая сорбция наблюдается и в щелочных средах. Такое поведение красителей не свидетельствует, что кроме электростатического фактора при сорбции красителей определенную роль играют водородная связь и гидрофобное взаимодействие.

На следующем этапе изучали влияние массы модифицированного магнетита на степень извлечения красителей при их постоянной концентрации (табл. 3). Массу сорбента получали расчетным путем исходя из концентрации наночастиц в магнитной жидкости.

Таблица 3

Зависимость степени извлечения от массы сорбента при $C_{\text{красит}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, 25°C, время контакта фаз 30 минут, pH 5

m, мг	0.90	1.80	2.16	2.52	2.88	3.24	3.60
$R_{E124}, \%$	0	83	86	90	95	97	99
$R_{E110}, \%$	8	85	87	92	95	97	97

Из табл. 3 видно, что с увеличением количества сорбента степень извлечения возрастает, и количественное извлечение пищевых азокрасителей достигается при массе сорбента более 3 мг. В связи с этим далее при постоянной массе сорбента изучали влияние на степень извлечения изменения концентрации красителей в водном растворе (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что при увеличении концентрации обоих красителей степень извлечения уменьшается, что связано с недостаточной сорбционной емкостью при данной массе модифицированного магнетита.

Таблица 4

Влияние концентрации красителей на их степень извлечения, масса сорбента 3.24 мг, 25°C, время контакта фаз 30 минут, pH 5

$C_{E124}, \text{ M} \cdot 10^5$	$R_{E124}, \%$	$C_{E110}, \text{ M} \cdot 10^5$	$R_{E110}, \%$
0.4	99	0.2	95
0.8	95	0.4	93
1.0	93	0.8	90
2.0	85	1.0	87
5.0	75	2.0	80

Таким образом, нами показано, что модификация наночастиц магнетита ионами катионного ПАВ бромид цетилтриметиламмония позволяет проводить сорбцию и концентрирование пищевых азокрасителей E110 и E124 из водных сред со степенью извлечения 95–99% при pH 5.

Благодарности

Авторы выражают признательность Н. Б. Шестопаловой за предоставленные образцы пищевых азокрасителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-99704).



Список литературы

1. Смирнов Е. В. Пищевые красители : справочник. СПб. : Профессия, 2009. 352 с.
2. Rovina K., Prabakaran P. P., Siddiquee Sh., Md Shaarani Sh. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products – a review // Trends Anal. Chem. В. 2016. Vol. 85. P. 47–56.
3. Шестопалова Н. Б., Петрович М. В., Чернова Р. К. Определение синтетических пищевых красителей E102 и E110 при совместном присутствии // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 3. С. 247–253.
4. Baldikova E., Safarikova M., Safarik I. Organic dyes removal using magnetically modified rye straw // J. Magn. Mater. 2015. Vol. 380. P. 181–185.
5. Hemmateenejad B., Walker J.M. Solid-phase extraction and simultaneous determination of trace amounts of sulfonated and azo sulfonated dyes using microemulsion-modified-zeolite and multivariate calibration // Talanta. 2008. Vol. 75. P. 904–915.
6. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles // Food Chemistry. 2011. Vol. 126. P. 1465–1469.
7. Чернова Р. К., Шестопалова Н. Б., Козлова Л. М. Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «CLOUD POINT» экстракцию азорубина в системе (ОП-10)-H₂O // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т.12, вып. 4. С. 11–16.
8. Аль-Сауди М. З. Т., Штыков С. Н. Фотометрическое определение двух пищевых азокрасителей с применением мицеллярной экстракции в смешанных мицеллах тритона X-100 и хлорида цетилпиридиния // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. X Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Саратов. источник, 2015. С. 29–31.
9. Егунова О. Р., Константинова Т. А., Штыков С. Н. Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 4. С. 27–34.
10. Егунова О. Р., Решетникова И. С., Герман С. В., Казимирова К. О., Хабибуллин В. Р., Желобицкая Е. А., Штыков С. Н. Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэтиленимином // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 1. С. 48–52.

Образец для цитирования:

Казимирова 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. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 2. С. 138–142. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-138-142.

Cite this article as:

Kazimirova K. O., Khabibullin V. R., Reshetnikova I. S., Egunova O. R., Shtykov S. N. Preconcentration of E110 and E124 Food Azodyes on Magnetite Nanoparticles Modified by CTAB. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 138–142 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-138-142.