

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра аналитической химии и химической экологии  
наименование кафедры\*

**«Синтез, модификация катионными полиэлектролитами  
наночастиц магнетита и их применение для определения  
пищевых азокрасителей Е 129 и Е 151»**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента (ки) II курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»  
код и наименование

Института химии

Казимировой Ксении Олеговны  
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель, Заслуженный деятель науки РФ  
профессор кафедры аналитической химии и  
химической экологии Института химии СГУ,

д.х.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_   
подпись, дата

С.Н.Штыков  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой  
Доцент кафедры аналитической химии и  
химической экологии Института химии СГУ,

д.х.н., доцент  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_   
подпись, дата

Т.Ю.Русанова  
инициалы, фамилия

Саратов 2019

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы.

Для решения актуальных проблем, связанных с контролем концентрации пищевых азокрасителей в продуктах питания, фармацевтических препаратах, природных водах и других объектах, используемых в жизнедеятельности человечества, все чаще применяют высокоэффективные сорбенты на основе современных материалов с заданными свойствами. Среди таких сорбентов особое внимание привлекают высокодисперсные сорбенты, обладающие магнитными свойствами, с размером частиц от 1 до 100 нм. Они относительно дешевые, просты в применении, пригодны для извлечения компонентов органической и неорганической природы, нетоксичны, обеспечивают определение микроколичеств анализируемых веществ в водных средах различными методами и упрощают анализ.

На сегодняшний день наиболее широкое применение в задачах аналитической химии нашли магнитные наночастицы (МНЧ) железа. Они не токсичны и могут быть функционализированы за счет модификации полимерами с целью повышения избирательности и увеличения сорбционных свойств. Их применяют как высокоэффективные адсорбенты в магнитно твердофазной экстракции (МТФЭ). В качестве их преимуществ можно отметить быструю скорость сорбции, высокую адсорбционную емкость, а также возможность повторного использования [1,2]. Применение МТФЭ в ряде случаев способствует значительному упрощению процесса пробоподготовки, сокращая время и ресурсы, затрачиваемые на выделение и концентрирование анализируемых веществ (аналита) из отобранной пробы. Метод МТФЭ нашел широкое применение в аналитической химии, в том числе при определении содержания синтетических пищевых красителей в водной среде [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Наиболее представительную группу пищевых красителей составляют синтетические азокрасители, которые применяются для окрашивания всех

фармацевтических, косметических средств, а так же разрешены к использованию в основных продуктах питания в России. Как правило, их применяют для придания продуктам яркого привлекательного цвета. Азокрасители обладают высокой стабильностью к свету и температуре, их достаточно трудно разложить и удалить из воды с помощью традиционных методов очистки. Красители, поступая в организм человека через пищевые ресурсы в избыточном количестве, могут привести к токсическому отравлению [4]. В этой связи совершенствование существующих и разработка новых способов и методов выделения красителей из объектов окружающей среды для последующего аналитического контроля является актуальной научной задачей.

**Цель работы** разработка методик сорбции, концентрирования и определения анионных азокрасителей на поверхности магнитных наночастиц магнетита (МНЧ), модифицированного катионными полимерами

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести анализ литературных источников по способам получения, модификации и применения МНЧ магнетита.
2. Синтезировать и охарактеризовать магнитные сорбенты на основе магнетита.
3. Модифицировать наночастицы магнетита хитозаном и полиэтиленимином, проявляющими свойства катионных полиэлектролитов (МНЧ «ядро-оболочка») и исследовать их свойства.
4. Изучить влияние факторов (рН, масса сорбента, время контакта фаз) на процесс сорбции и концентрирование азокрасителей из водных растворов с помощью модифицированных МНЧ.
5. Выявить условия десорбции азокрасителей и предложить методики определения азокрасителей в напитках.

**Объекты и методы исследования.** Объектом исследования являлись азокрасители (E129 «Аллюра Красный» и E151 «Бриллиантовый Черный»). Исходные растворы красители  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М готовили растворением точных навесок в водном растворе. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Для исследования их степени извлечения на поверхности полученных МНЧ, модифицированных хитозаном и полиэтиленимином, готовили и использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы.

Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см («Shimadzu»). Оптическую плотность измеряли относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Значение pH контролировали на иономере марки Mettler Toledo с универсальным электродом.

Измерение  $\zeta$ -потенциала частиц гидрозоля магнетита проводили на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Этот метод основан на методе динамического рассеяния света в конфигурации лазерного доплеровского анемометра (ЛДА), который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа. Данный прибор также измеряет размер частиц с помощью метода динамического рассеяния света.

Просвечивающая электронная микроскопия наночастиц проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss (Германия) с встроенным ОМЕГА-фильтром в диапазоне увеличений 4кХ-125кХ при ускоряющем напряжении 120 кВ.

Фазово-структурное состояние магнитного сорбента проводилась методом рентгено-фазового анализа (РФА) на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Xcalibur/Gemini A (Великобритания), при

использовании рентгеновской керамической трубки с вращающимся анодом. Мощность прибора (230/110В,  $\pm 10\%$ ). Рентгенофазовый анализ образцов проводился с применением  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=0,15412$  нм) в диапазоне углов  $2\Theta$  (3-80 градусов), коллиматор 0.8 мм. Измерения проводили в лаборатории СГТУ, г. Саратов.

Вибрационный магнитометр Vibrating Sample Magnetometer VSM (США) предназначен для исследования статических магнитных свойств твердотельных образцов в магнитных полях до 25кЭ и позволяет снимать магнитополевые, температурные и угловые зависимости магнитного момента. Магнитное поле 0 -  $\pm 25000$  Э. Динамический диапазон прибора составляет  $5 \cdot 10^{-6}$ -100 Гс·см<sup>3</sup>. Температура образца 77-370 К. Измерения на магнитометре проводили прямым методом в лаборатории ИРЭ РАН, г. Саратов.

Инфракрасные спектры исследуемых веществ, получали на ИК Фурье-спектрометре марки ФСМ-1201 в рабочей области  $\nu = 400 - 4000$  см<sup>-1</sup>. ИК-спектры получали с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВОЗ6 при длине волны  $\nu = 650 - 4000$  см<sup>-1</sup>.

**Структура работы** включает Введение, главу 1 (Обзор литературы) «Об основных понятиях о наночастицах, методах синтеза, способов их покрытия и о содержание азокрасителей в объектах окружающей среды и особенности их контроля », главу 2 «Экспериментальная часть», в которой описаны объекты и методы исследования, приведена методика синтеза и покрытия МНЧ, приготовления ацетатно- аммиачного буфера, также методики сорбции и десорбции азокрасителей на модифицированных МНЧ, главу 3 «Синтез, модификация и исследование свойств магнитных наночастиц магнетита», в которой описаны характеристики синтезированных МНЧ магнетита и модифицированных МНЧ хитозаном и полиэтиленимином, главу 4 «Исследование сорбционных свойств модифицированных наночастицах магнетита», в которой описано влияние различных факторов на сорбцию

азокрасителей на МНЧ, модифицированных хитозаном и полиэтиленимином (рН-среды, массы сорбента, концентрации красителя, время контакта фаз) и десорбцию, а также разработан метод концентрирования, Заключение и Список использованной литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Характеристика МНЧ магнетита

С использованием метода химического соосаждения солей железа (II) и (III) по схеме, представленной на рисунке 1, нами были получены наноразмерные частицы магнетита в растворе, которые проявляли седиментационную устойчивость в течение 1 – 2-х суток при комнатной температуре.

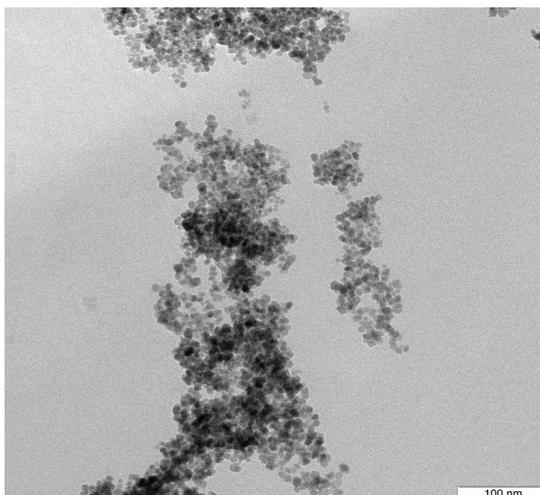


Рисунок 2- Микрофотография МНЧ магнетита, полученная методом ПЭМ (T= 40°) с увеличением 100 нм

Из анализа данных, представленных на рисунке 2, следует, что отдельные НЧМ имеют сферическую форму, которые в растворе образуют различные по числу наноразмерных частиц агломераты.

## Характеристики МНЧ магнетита модифицированных хитозаном и полиэтиленимином

Первоначально нами были получены экспериментальные данные, характеризующие размеры модифицированных хитозаном МНЧ магнетита и их распределение в растворе.

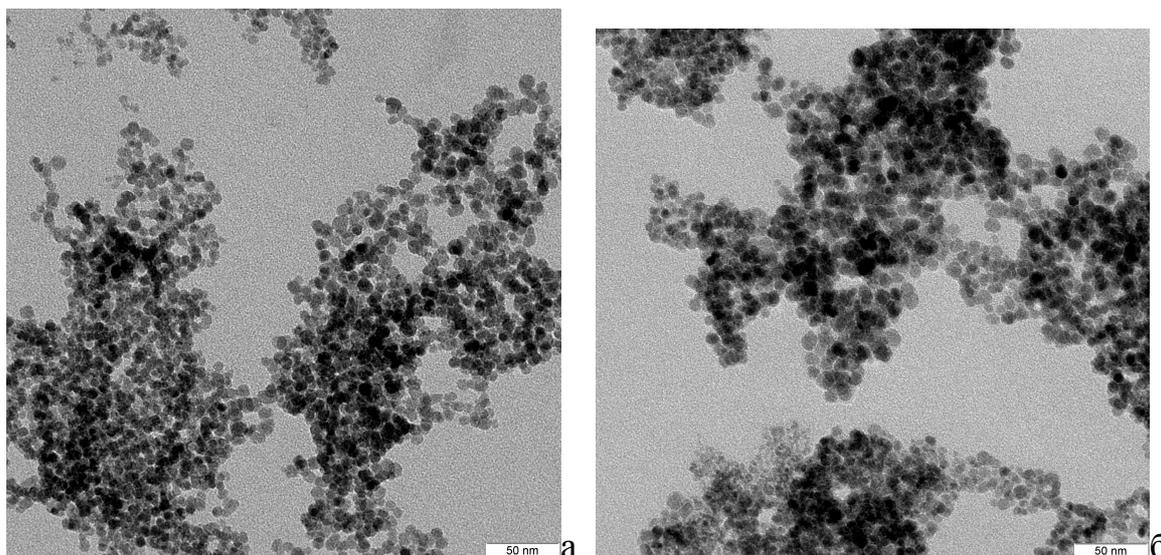


Рисунок 3- Микрофотография наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном(а) и полиэтиленимином (б) полученная методом ПЭМ ( $T = 40^{\circ} C$ ,  $C_{ХТЗ}$ , % (мас.) = 0.2,  $C_{ПЭИ}$ , % (мас.) = 7.4) с увеличением 50 нм.

Следовательно, их средний размер составляет в сравнении с немодифицированными наночастицами магнетита, нижний диапазон размеров агломератов практически в 2,5 раза меньше.

Анализ изображений методом ПЭМ (рисунок 3) показал, что отдельные модифицированные наночастицы в сравнении с исходными (рисунок 2) также имеют сферическую форму, но их агломераты более монодисперсны.

Следует отметить, что на характеристики МНЧ оказывает влияние природа модификатора. Так для оценки характера влияния природы модификатора нами были получены данные по распределению  $\zeta$  - потенциала наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном и полиэтиленимином за счет электростатических взаимодействий.



Анализ данных, показывает, что максимальное значение  $\zeta$  -потенциала наблюдалось при рН 3-6, что должно обуславливать наибольшую агрегативную устойчивость МНЧ и наилучшие сорбционные свойства по отношению к аниону красителя. Полученные результаты были использованы в ходе дальнейших исследований процесса сорбции. При этом в качестве показателя, характеризующего сорбционные свойства исследуемых систем, применяли степень извлечения объекта анализа (аналита).

Наибольшая степень извлечения наблюдается при значениях рН в интервале 6,0 (Е129) -7,0 (Е151) на  $\text{Fe}_3\text{O}_4@X\text{TЗ}$  и 8,0 (Е129, Е151) на  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ . Таким образом, с учетом полученных результатов, дальнейшие исследования процесса сорбции азокрасителей проводили при выше перечисленных рН.

С увеличением количества сорбента и уменьшением концентрации красителя степень извлечения увеличивается.

Анализ данных, показывает, что для всех исследуемых азокрасителей с увеличением времени сорбции степень извлечения возрастает. При этом, наиболее интенсивно степень извлечения увеличивается в первоначальный момент времени, достигая максимума к 30 минутам. В последующем, продолжительность процесса сорбции не оказывает влияния на количество извлекаемого азокрасителя.

Таким образом, сорбция и последующая десорбция могут быть основой концентрирования и повышения концентрации анализируемого вещества в исследуемой пробе. Это позволило понизить пределы обнаружения пищевых красителей спектрофотметрическим методом в 6,25 и 12,5 раз. Рассчитаны значения коэффициентов концентрирования, которые изменяются в интервале  $(2.2 - 5.8) \cdot 10^3$  и коэффициенты распределения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1 На основании теоретических и экспериментальных исследований выявлены основные условия и особенности сорбции азокрасителей на поверхности магнитных наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном и полиэтиленгликолем.

2 Проведен анализ литературных данных по способам получения, модификации и применения МНЧ магнетита для сорбции азокрасителей. Показано, что с целью повышения степени извлечения анионных синтетических красителей из водных растворов в качестве модификаторов МНЧ магнетита могут быть использованы хитозан и полиэтиленгликоль, имеющие в своем составе большое число аминогрупп.

3 На экспериментальной установке по методу химического соосаждения из смешанного раствора солей железа (II) и (III) валентного осуществлен синтез МНЧ магнетита. С применением метода динамического рассеивания получены данные о распределении  $\zeta$ -потенциала системы. Сорбция полимеров на поверхности магнетита подтверждена данными ИК-спектроскопии, кривыми намагниченности и рентгено-фазовым анализом.

4 Экспериментально определено влияние природы полимера на основные характеристики получаемых МНЧ магнетита. Показано, что процесс адсорбции азокрасителей на МНЧ основан на ионных взаимодействиях анионов красителей с аминогруппами МНЧ. С применением спектрофотометрического метода анализа определена степень извлечения азокрасителей из анализируемого раствора при применении МНЧ и установлен характер влияния на степень извлечения pH-среды.

4 Выявлен характер влияния на степень извлечения концентрации азокрасителей, массы сорбента и времени сорбции. Экспериментально

проверена возможность регенерации модифицированных хитозаном и полиэтиленимином МНЧ магнетита после сорбции азокрасителей, а также предложена методика концентрирования азокрасителей на модифицированных МНЧ магнетита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ali I. New generation adsorbents for water treatment // Chem. Rev.– 2012. – Т. 112. – №. 10. – С. 5073-5091.
2. Tang S. C. N., Lo I. M. C. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications // Water Res.. – 2013. – Т. 47. – №. 8. – С. 2613-2632.
3. Giakisikli G., Anthemidis A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review //Anal. Chim. acta. – 2013. – Т. 789. – С. 1-16.
4. Fernández C., Larrechi M. S., Callao M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents //TrAC. Trends Anal. Chem. – 2010. – Т. 29. – №. 10. – С. 1202-1211.