



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:544.032.7: 544.774

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11859

Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномагнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами

Ксения Олеговна Казимилова, Сергей Николаевич Штыков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия, shtykovsn@mail.ru

Аннотация. Методом химического соосаждения синтезированы магнитные наночастицы магнетита (МНЧ), поверхность которых модифицирована биосовместимыми катионными полиэлектролитами полиэтиленимином (ПЭИ) и хитозаном (ХТЗ). МНЧ охарактеризованы методами просвечивающей микроскопии и измерениями дзета-потенциала. Исходные МНЧ имеют форму близкую к сферической и средний размер (10 ± 3) нм. Имобилизация полиэлектролита на поверхности МНЧ приводит к появлению агрегатов с взаимосвязанной пористой сеткой (оболочкой) вокруг отдельных частиц, со средними размерами (12 ± 2) и (15 ± 2) нм для $Fe_3O_4@ПЭИ$ и $Fe_3O_4@ХТЗ$, соответственно. Детально исследовано влияние различных экспериментальных параметров, таких как pH, время экстракции, количество сорбента и начальная концентрация красителя на адсорбцию и десорбцию пищевых азокрасителей Аллюра красного АС (E129) и Бриллиантового черного ВН (E151). Показано, что в оптимальных условиях степень извлечения указанных красителей из водных растворов составляет 96-100%, коэффициент концентрирования 2.7×10^3 и сорбционная емкость 56 и 94 мг/г на $Fe_3O_4@ПЭИ$ и 46 и 69 мг/г на $Fe_3O_4@ХТЗ$ для E129 и E151, соответственно. Сравнение изотерм сорбции и кинетики процесса показало, что модель Ленгмюра и псевдо-первый порядок предпочтительны 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. Предложенные сорбенты могут быть использованы как для сорбции и концентрирования красителей в химическом анализе, так и очистки от них сточных вод. Предпочтительным для использования является наномагнетит, модифицированный полиэтиленимином, который позволяет сорбировать и концентрировать красители в широком интервале pH 6-9.

Ключевые слова: пищевые азокрасители, магнитная твердофазная экстракция, наномагнетит, модификация поверхности, полиэтиленимин, хитозан, изотермы и кинетика сорбции, концентрирование.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

Для цитирования: Казимилова К.О., Штыков С.Н. Сорбция и концентрирование анионных азокрасителей на наномагнетите, модифицированном катионными полиэлектролитами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 980-992. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11859>

Original article

Sorption and concentration anionic azo dyes on nanomagnetite modified with cationic polyelectrolytes

Kseniya O. Kazimirova, Sergey N. Shtykov

Chernyshevsky Saratov National Research University, Institute of Chemistry, Saratov, Russian Federation, shtykovsn@mail.ru

Abstract. Using the chemical coprecipitation method, magnetic magnetite nanoparticles (MNP) were synthesized, the surface of which was modified with biocompatible cationic polyelectrolytes polyethylenimine (PEI) and chitosan (Cht). The MNP were characterised by transmission microscopy and zeta potential measurements.



The initial MNP have a shape close to spherical and an average size of (10 ± 3) nm. Immobilization of polyelectrolyte on the surface of MNP led to the appearance of aggregates with an interconnected porous network (shell) around individual particles, with average sizes of (12 ± 2) and (15 ± 2) nm for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cht}$, accordingly. The influence of various experimental parameters, such as pH, extraction time, amount of sorbent and initial dye concentration on the adsorption and desorption of food azo dyes Allure Red AC (E129) and Brilliant Black BN (E151) was studied. It has been shown that under optimal conditions the degree of extraction of these dyes from aqueous solutions is 96-100%, the concentration coefficient is 2.7×10^3 and sorption capacity of 56 and 94 mg/g for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$ and 46 and 69 mg/g on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{XT3}$ for E129 and E151, respectively. A comparison of sorption isotherms and process kinetics showed that the Langmuir model and pseudo-first order are preferable for describing the sorption of dyes. In the acidic and neutral regions, electrostatic interactions are responsible for sorption, and in the alkaline region, hydrogen bonding and hydrophobic interactions also play a significant role. The proposed sorbents can be used both for the sorption and concentration of dyes in chemical analysis, and for the purification of wastewater from them. Nanomagnetite modified with polyethylenimine, which allows absorbing and concentrating dyes over a wide pH range of 6-9 is preferable for use.

Keywords: food azo dyes, magnetic solid-phase extraction, nanomagnetite, surface modification, polyethylenimine, chitosan, sorption isotherms and kinetics, concentration

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-13-00267

For citation: Kazimirova K.O., Shtykov S.N. Sorption and concentration anionic azo dyes on nanomagnetite modified with cationic polyelectrolytes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 980-992. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11859>

Введение

Пищевые красители Аллюра красный АС (моноазокраситель) и Бриллиантовый черный ВВ (бисазокраситель) разрешены к применению в России и согласно европейской классификации продуктов питания имеют маркировки E129 и E151, соответственно [1, 2]. Краситель E129 используют в производстве полуфабрикатов, кексов, бисквитов, желе, напитков. Кроме того, его применяют в косметической (губная помада, румяна), а также в фармацевтической промышленности для окрашивания оболочки лекарств. Ранее предполагали, что E129 имеет канцерогенные свойства, но позднее это мнение было опровергнуто [3]. Краситель E151 также широко используют в пищевой и косметической промышленности, например для окраски мороженого, молочных продуктов, фруктов, овощей, соусов, рыбных и мясных продуктов и для окраски волос.

Применение обоих красителей в разных странах и нормы безопасного содержания в продуктах питания регламентируются в документах EFSA [4, 5]. Нормирование содержания красителей стимулирует разработку методов их контроля в различных объектах, в том числе сточных

водах соответствующих производств. Другая проблема, связанная с применением синтетических красителей, их удаление из сточных вод [6]. Как при определении красителей в объектах, так и их удалении из сточных вод одной из необходимых операций является концентрирование. Основным и эффективным в технологическом плане методом концентрирования в последние 15-20 лет признана твердофазная экстракция (ТФЭ), иногда с применением импринтинга [7-10]. Метод прост, не требует больших материальных затрат, совместим с операцией пробоотбора, не загрязняет окружающую среду. Предложено большое число разных по природе полимерных материалов, алкилированных силикагелей (С-8, С-18) и других сорбентов, позволяющих удалять красители из сточных вод, а также количественно извлекать их из растворов в статическом и динамическом режимах.

Недостаток сорбционного концентрирования состоит в больших затратах времени при отделении сорбента от матричного раствора фильтрованием или центрифугированием. Этого несовершенства лишен относительно новый вариант

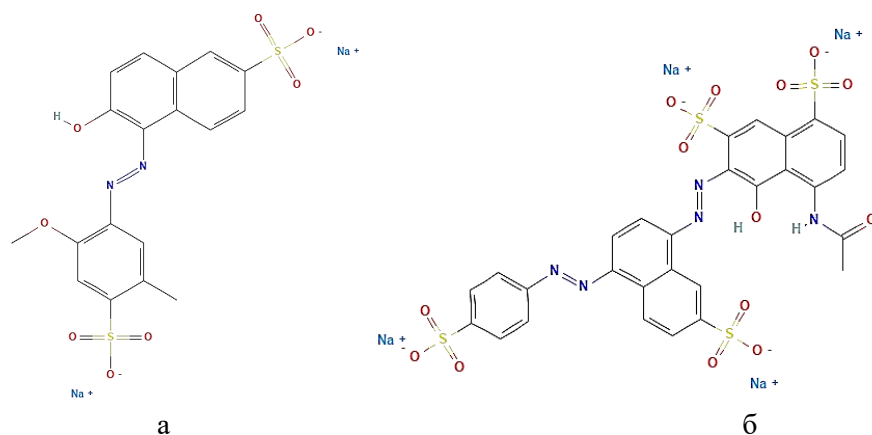


Рис. 1. Структурные формулы E129 (а) и E151 (б).

Fig. 1. Structural formulas of E129 (a) and E151 (b).

ТФЭ-метод магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), основанный на использовании в качестве сорбента магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа, в основном магнетита Fe_3O_4 [11-13]. Эффект суперпарамагнетизма МНЧ, имеющий квантовую природу, позволяет в течение 10-20 секунд отделять сорбент с аналитом от жидкой матрицы с помощью внешнего магнитного поля. Наночастицы оксидов железа не токсичны и могут быть функционализированы за счет модификации поверхности различными низкомолекулярными органическими соединениями, оксидами металлов и кремния, различными видами наночастиц углерода, молекулами ПАВ или полимеров с целью повышения их устойчивости в растворе, избирательности и эффективности сорбции [11, 14].

В последние 8 лет для извлечения и концентрирования E129, предложено несколько вариантов функционализации поверхности МНЧ, основным недостатком которых является многостадийность процесса, требующего от 7 до 50 часов [15-22]. Для концентрирования E151 метод МТФЭ не применяли.

Цель данной работы состояла в изучении сорбции E129 и E151 на МНЧ магнетита, модифицированного в одну стадию биосовместимыми катионными полиэлектролитами полиэтиленимином (ПЭИ) и хитозаном (ХТЗ). Применение ПЭИ и ХТЗ обусловлено тем, что оба пищевых

красителя, как видно из рис. 1, содержат несколько отрицательно заряженных сульфогрупп, которые могут участвовать в электростатическом взаимодействии с протонированными аминогруппами ПЭИ и ХТЗ.

Согласно [23], pK_a сульфогрупп E129 имеют значения -0.7 и 0.3 , а pK_a ОН-группы 10.9 , то есть в интервале pH 3-11 этот азокраситель имеет преимущественно отрицательный заряд R^{2-} . Максимум спектра поглощения E129 в этом интервале pH 504 нм (рис. 2а). Аналогичное заключение об анионном заряде и протолитическим свойствам можно сделать и из формулы молекулы E151, в составе которой 4 кислотных сульфогруппы. Бриллиантовый черный BN (E151) является бис-азокрасителем, его π -система более протяженная, поэтому максимум его спектра поглощения смещен bathochromно по отношению к E129 и находится при 570 нм (рис. 2 б).

Разветвленный полиэлектролит ПЭИ содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы с высокой плотностью в соотношении 1:2:1, соответственно, в то время как в каждом звене хитозана присутствует только одна первичная аминогруппа и несколько гидроксильных групп. Эти структурные особенности позволяли ожидать, что сорбционная активность функционализированных МНЧ будет различной.

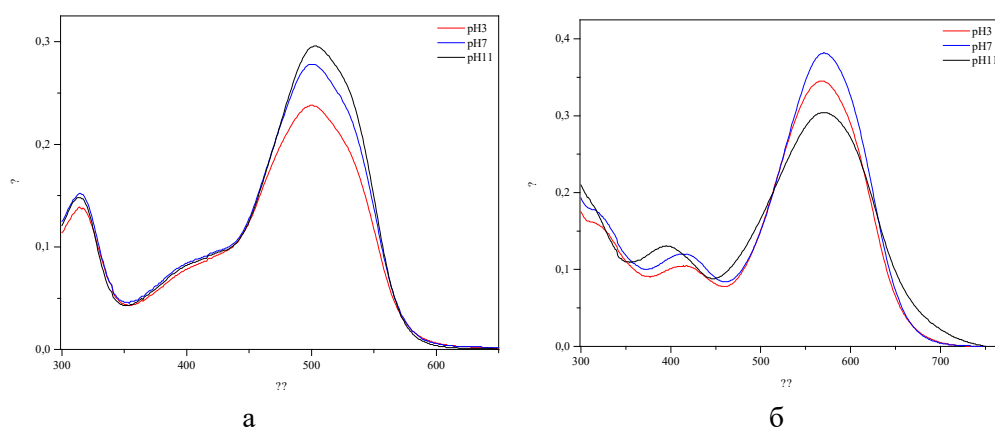


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов E129 (а) и E151 (б) в интервале рН 3-11.
Fig. 2. Absorption spectra of aqueous solutions of E129 (a) and E151 (b) in the pH range 3-11.

Экспериментальная часть

Реактивы. Для синтеза МНЧ использовали тетрагидрат хлорида железа(II) ($\geq 98\%$) и гексагидрат хлорида железа(III) ($\geq 99\%$) (Acros Organics, Дармштадт, Германия), гидроксид натрия, гидроксид аммония, уксусную кислоту и этанол (ЭКРОС, Москва, Россия), ХТЗ (90 кДа, деацетилованный на 85%), («Биопродвесс», Москва, Россия), разветвленный ПЭИ (50%-ный раствор), (Aldrich, Дармштадт, Германия), аллюра красный АС (E129) и бриллиантовый черный ВН (E151) (оба $\geq 90\%$) (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США). Буферные растворы (рН 3-11) готовили смешиванием необходимых количеств 2 М растворов уксусной кислоты и аммиака. Все реагенты были аналитической чистоты и использовали в том виде, в каком они были получены. Воду для экспериментов получали на системе очистки Milli-Q, (Millipore, Сент-Луис, Миссури, США).

Аппаратура. Спектры поглощения в видимой области регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Kyoto, Япония). Размер и форму наночастиц измеряли на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss AG-LIBRA 120 (Oberkochen, Германия). Средний гидродинамический размер и дзета-потенциал (ζ) МНЧ оценивали на анализаторе Zetasizer Nano-Z, модель ZEN3600 (Malvern Instruments Ltd.,

Worcestershire, Великобритания). Растворы смешивали на орбитальном шейкере ELMi S-3.02 с аналоговым управлением (Рига, Латвия), магнитной мешалке MINI MR STANDARD (IKA WERKE, Staufen im Breisgau, Германия) и ультразвуковой ванне 1.3 дм³ ТТС (Sapphire, Москва, Россия) на частоте 35 кГц и плотности мощности 0.64 Вт/см² в течение 1 ч. Для магнитного разделения использовали постоянный магнит Nd-Fe-B с (BH)_{max} = 40 МГОе (Гуанчжоу, Китай).

Синтез и модификация магнетита. МНЧ синтезировали соосаждением из смеси растворов FeCl₂ и FeCl₃ в мольном соотношении 1:2 добавлением по каплям 1 М NaOH до рН 9-14 в атмосфере азота при 40 °С и перемешивании в течение 15 мин (1800 об/мин) [24]. Поверхность магнетита модифицировали раствором ПЭИ с концентрацией 20 г/дм³ при перемешивании в течение 15 мин. Для модификации поверхности хитозаном добавляли его 2%-ный раствор в 2%-ной СН₃СООН и механически перемешивали в течение 30 мин при 60°С. Оба типа функционализированных МНЧ отделяли от раствора действием постоянного магнита, промывали деионизированной водой 3 раза и хранили в пластиковых пробирках при комнатной температуре. Синтез и модификация МНЧ занимают не более 1 часа.

Адсорбция красителей. Адсорбцию красителей изучали в диапазоне концентраций 0.35-35 мг/дм³ для E129 и 0.60-87 мг/дм³ для E151. Степень извлечения, сорбционную емкость и коэффициент концентрирования красителем оценивали, варьируя pH, время контакта, массу сорбента и концентрацию красителя. При оценке влияния pH, времени сорбции и концентрации красителя масса сорбентов Fe₃O₄@ХТЗ и Fe₃O₄@ПЭИ составила 4.5 мг в конечном объеме суспензии 4 см³. После сорбции частицы быстро отделяли от матричного раствора постоянным магнитом. Затем отбирали аликвоту надосадочной жидкости и спектрофотометрическим методом определяли остаточную концентрацию красителя при 504 и 570 нм для E129 и E151, соответственно. Эффективность экстракции (R) рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C₀ и C – концентрации красителя (M) в исходном растворе и в надосадочной жидкости после сорбции, соответственно.

Сорбционную емкость (q_e, мг/г), т. е. количество красителя, связанного с единицей массы сорбента, рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2)$$

где m – масса сорбента, г; V – объем раствора, дм³.

При оптимальных условиях экстракции коэффициент концентрирования (K) и коэффициент распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$K = \frac{m_a}{m} \cdot R \quad (3)$$

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m} \quad (4)$$

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

Десорбция красителей. При исследовании десорбции 5.0 мг функционализи-

рованных МНЧ с адсорбированным красителем помещали в 4 см³ 0.1, 0.5 и 1.0 M раствора NaOH и механически перемешивали в течение 30 мин. Осадок отделяли от жидкости магнитом и определяли концентрацию красителя в растворе спектрофотометрическим методом. Степень десорбции (R_{дес}) рассчитывали по соотношению:

$$R_{дес} = \frac{C}{C_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

где C₀ – исходная концентрация красителя, C – концентрация красителя после десорбции в том же объеме.

Каждую серию экспериментов повторяли не менее трех раз и рассчитывали усредненные значения.

Обсуждение результатов

Влияние pH и времени перемешивания. Влияние кислотности изучали в интервале pH от 3 до 11. Как следует из рис. 3а, с увеличением pH раствора степень извлечения пищевых красителей на обоих модифицированных сорбентах сначала увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Степень извлечения более 95% E129 и E151 на наночастицах Fe₃O₄@ХТЗ наблюдается при pH 6 и 7, соответственно. При сорбции красителей на Fe₃O₄@ПЭИ интервалы извлечения значительно шире, так для E151 это pH 7-8, а для E129 pH 6-9. Из рис. 3б видно, что степень извлечения более 95% достигается при 30 мин контакта сорбента с раствором красителя. Более широкий интервал pH сорбции красителей на сорбенте Fe₃O₄@ПЭИ согласуется с зависимостью дзета-потенциала от pH для МНЧ (рис. 4) и связан с присутствием в молекуле ПЭИ первичных, вторичных и третичных аминогрупп, которые протонируются в широком интервале кислотности [25]. Можно предположить, что взаимодействие с красителями в щелочной среде происходит также за счет образования водородной связи между протонами amino- и иминогрупп ПЭИ с атомами кислорода красителей. Единичное

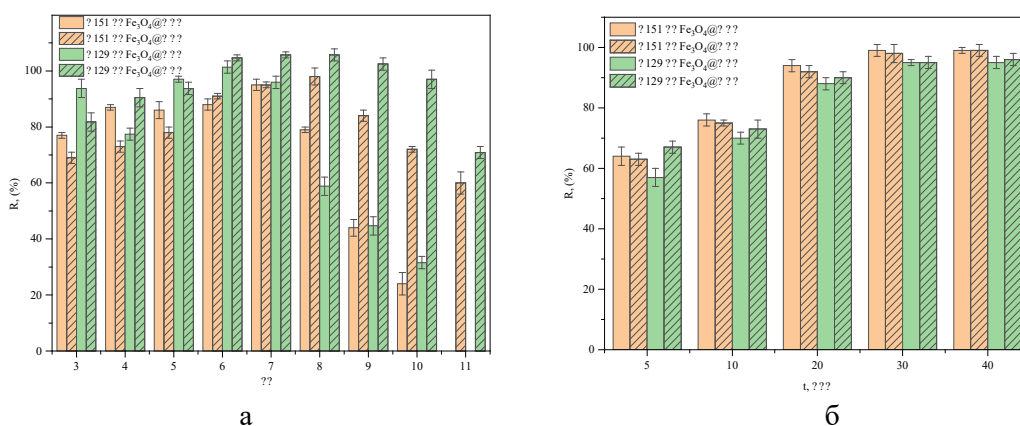


Рис. 3. Влияние pH (а) и времени перемешивания (б) на степень извлечения E129 и E151 на Fe₃O₄@XTЗ и Fe₃O₄@ПЭИ.
 Fig. 3. Effect of pH (a) and stirring time (b) on the degree of extraction of E129 and E151 on Fe₃O₄@CS and Fe₃O₄@PEI.

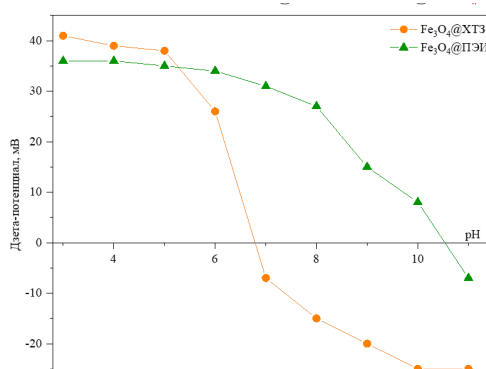


Рис. 4. Дзета-потенциал МНЧ при различных значениях pH раствора.
 Fig. 4. Zeta-potential of MNPs at different pH values.

звено хитозана содержит одну амино-группу в звене полимера, а звено ПЭИ 11 азотсодержащих групп, поэтому число возможных Н-связей с ХТЗ меньше и степень извлечения красителей в щелочной области значительно слабее.

Влияние массы сорбента. Влияние массы сорбента на степень извлечения красителей показано на рис. 5. Для обоих красителей эффективность извлечения выше 95% при массе МНЧ ≥ 5 мг в 4 см³. Видно, что для количественного извлечения E151 требуется в три раза меньше сорбента, чем в случае E129. Это совпадает с данными рис. 3 и может быть связано с большей молекулярной массой бисазокрасителя и бóльшим числом сульфогрупп. В этом случае бóльшую роль во

взаимодействии могут играть гидрофобные взаимодействия и образование Н-связи.

Изоотермы адсорбции. Для выяснения механизма сорбции использовали модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра основана на предположении, что на однородной поверхности существует один слой вещества, где адсорбционные центры идентичны и энергетически эквивалентны. Полученные данные представлены в координатах $1/q=f(1/C)$ (рис. 6), описывающих уравнение Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{q_{max}} \quad (6)$$

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

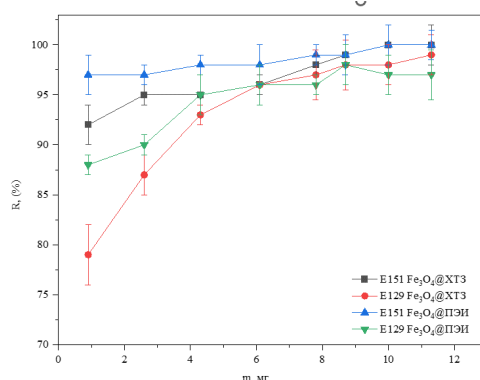


Рис. 5. Влияние массы сорбента на степень извлечения красителей наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (pH 8) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (E151, pH 7; E129, pH 6). $C_{\text{dye}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; 20 мин.
 Fig. 5. Effect of the sorbent mass on the extraction of dyes by nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI$ (pH 8) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS$ (E151, pH 7; E129, pH 6). $C_{\text{dye}} = 1 \cdot 10^{-5}$ M; 20 min.

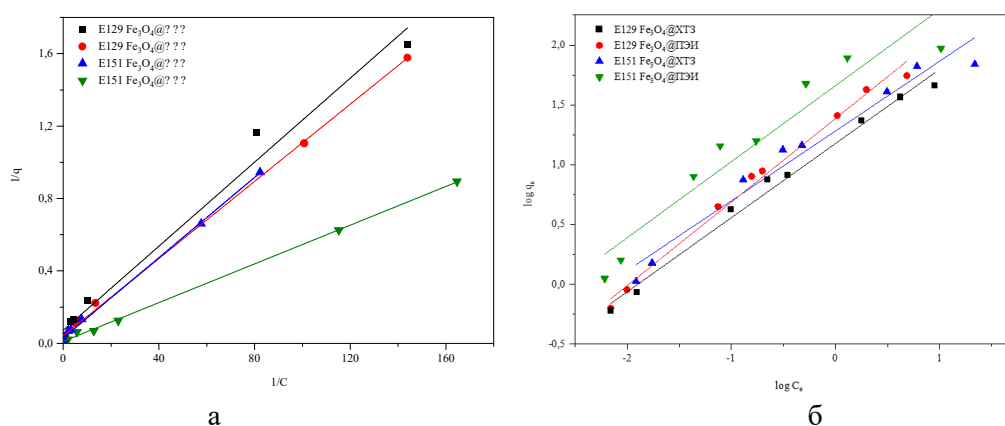


Рис. 6. Изотермы сорбции E129 и E151 и их линеаризованные формы моделей Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (pH 8) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$ (E151, pH 7; E129, pH 6)
 Fig. 6. Adsorption isotherms of E129 and AC on $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI$ (pH 8) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS$ (BN pH 7; AC pH 6)

емкость адсорбента, K_L (дм³/мг) – постоянная Ленгмюра.

Для сравнения экспериментальные данные обработаны с учетом возможного механизма сорбции, описываемого уравнением Фрейндлиха, которое предполагает гетерогенную поверхностную сорбцию с взаимодействием между адсорбированными молекулами (многослойная адсорбция) и характеризуется линейной логарифмической зависимостью между $\log q_e$ и $\log C_e$:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (7)$$

где q_e – равновесная концентрация красителя в твердой фазе, моль/г; C_e – равновесная концентрация красителя в жидкой

фазе, моль/дм³, K_F – постоянная Фрейндлиха, $1/n$ – коэффициент неоднородности. График зависимости $\log q_e$ от $\log C_e$ позволяет определить константу K_F и показатель степени $1/n$. Полученные параметры изотерм представлены в таблице 1.

Рассчитанная на их основе предельная сорбционная емкость для E129 и E151 составила 56 и 94 мг/г на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ и 46 и 69 мг/г на $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$, соответственно. Большая величина R^2 для модели Ленгмюра позволяет считать, что адсорбция красителей преимущественно является однослойной, хотя при высокой концентрации красителей могут работать обе модели. Оценка безразмерного коэффициента $R_L = 1/(1 + C_0 K_L)$ по форме изотерм показала, что он изменяется в диапазоне

Таблица 1. Сорбционные параметры, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха
 Table 1. Values of sorption parameters calculated using the Langmuir and Freundlich equations

Объект	$q_{max}^{эксп.}$, мг/г	Ленгмюр			Фрейндлих		
		q_{max} , мг/г	K_L	R^2	K_F	n	R^2
E129 Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	56±3	85±2	3.92	0.999	24.33	1.43	0.990
E151 Fe ₃ O ₄ @ПЭИ	94±2	98±2	2.05	0.999	45.78	1.57	0.921
E129 Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	46±4	74±2	6.24	0.985	15.04	1.61	0.989
E151 Fe ₃ O ₄ @ХТЗ	69±5	80±6	2.66	0.998	19.12	1.72	0.965

Таблица 2. Зависимость R , lgD , K от времени контакта фаз при концентрировании из 50 см³
 $S_{крас.}$ 4 · 10⁻⁷ М, объем элюата 4 см³, $m=18$ мг
 Table 2. Dependence of R , lgD and K on the contact time, when concentrating from $V_{dye}=50$ mL,
 C_{dye} 4 × 10⁻⁷ M, $V_{el}=4$ mL, $m=18$ mg

t , мин	E151, Fe ₃ O ₄ @ПЭИ			E151, Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		
	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
5	84±2	4.2±0.3	23±1	86±2	4.2±0.2	24±3
10	88±3	4.3±0.1	24±2	88±2	4.3±0.3	24±2
20	91±1	4.4±0.2	25±2	92±3	4.5±0.2	25±2
30	96±2	4.7±0.1	27±1	98±2	5.2±0.2	26±1
40	95±2	4.8±0.2	26±1	98±1	5.2±0.1	27±1
t , мин	E129, Fe ₃ O ₄ @ПЭИ			E129, Fe ₃ O ₄ @ХТЗ		
	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$	R , %	lgD	$K \cdot 10^{-2}$
5	67±3	3.7±0.4	18±3	81±2	4.1±0.2	22±1
10	76±3	3.9±0.2	21±1	84±2	4.2±0.3	23±1
20	87±2	4.3±0.3	24±2	90±3	4.4±0.3	25±2
30	97±1	4.8±0.1	26±2	97±1	4.9±0.2	27±3
40	97±1	4.9±0.2	27±2	95±2	4.8±0.2	26±2

0.31-0.56 (при 25°C), т.е. процесс адсорбции является «благоприятным» ($0 < R_L < 1$) [26]. Этот вывод подтверждается высокими значениями степеней извлечения R , коэффициентов концентрирования K и коэффициентов распределения lgD (таблица 2). Наши результаты согласуются с сорбцией фторхинолонов на магнетите, модифицированном ПЭИ [27].

Для десорбции красителей с поверхности МНЧ в связи с преимущественно электростатическим характером связывания был выбран гидроксид натрия. Установлено, оптимальным элюентом является 0.1 М раствор NaOH, который позволяет в течение 30 мин извлекать 92-99% сорбированного красителя.

Кинетика адсорбции. Исследование кинетики сорбции имеет значение для

оценки скорости удаления целевых загрязнителей из водных растворов и может внести вклад в понимание механизма процесса. Для оценки кинетики адсорбции использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков [28], описываемые следующими уравнениями:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (9)$$

Применяли также модель внутричастичной диффузии (IPD) Вебера:

$$q_t = K_p t^{0.5} + C \quad (10)$$

где K_p – постоянная скорости адсорбции IPD, мг/г мин^{0.5}; C – константа, мг/г.

Вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции оценивали, используя диффузионную модель Бойда:

$$B_t = -0,4977 - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad (11)$$

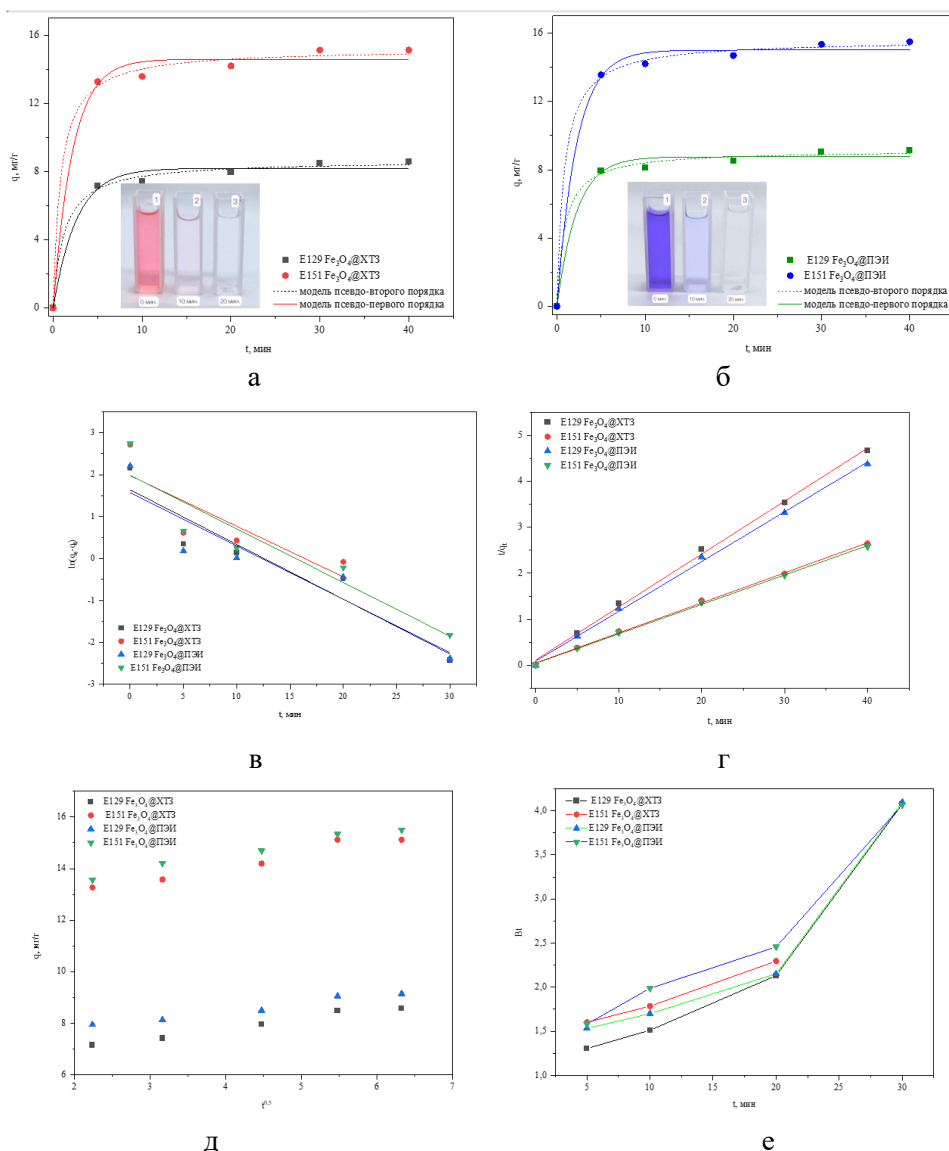


Рис. 7. Кинетические зависимости сорбции E129 и E151 на наночастицах $\text{Fe}_3\text{O}_4@XT3$, pH: 7 (E151), 6 (E129), 8 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$); (а, б), их линейаризованные формы для псевдо-первого (в) и псевдо-второго (г) порядка, а также зависимости, 25°C , $C_{\text{крас}} 4.96 \text{ мг/дм}^3$ E129 и 8.68 мг/дм^3 E151 в 4 мл раствора.

Fig. 7. Kinetic dependences of sorption of E129 and E151 on $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI$ (pH 8) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CS$; pH: 7 (E151), 6 (E129) and in a linear form for pseudo-first order (b) and pseudo-second order (c); 25°C , $C_{\text{dye}} 4.96 \text{ mg/l}$ E129 and 8.68 mg/l E151 in 4 ml of solution.

где C – толщина пограничного слоя, а B_t – постоянная Бойда, связанная с частичным достижением равновесия.

Кинетические кривые адсорбции красителей и их линейаризованные формы представлены на рисунках (рис. 7 а, б) и (рис. 7 в, г), соответственно. Из них следует, что около 90% красителей на обоих сорбентах сорбируется в течение первых

10 мин, а равновесная адсорбция достигается через 20-30 мин. Рассчитанные константы скорости и коэффициенты детерминации для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка представлены в таблице 3. Сравнение моделей показывает, что адсорбция красителей на МНЧ лучше согласуется с кинетической моделью псевдо-первого порядка.

Дополнительная информация следует из зависимостей, полученных в координатах $q - t^{0.5}$ (рис. 7 д), где $t^{0.5}$ время, необходимое для достижения 50% общего количества сорбента, и $V_t - t$ (7 е). Относительно небольшое время, за которое протекает сорбция, связано, вероятно, с двумя факторами: большой площадью поверхности наночастиц магнетита и преимущественно электростатическим характером взаимодействия между анионами красителей и положительно заряженной поверхностью модифицированного ПЭИ или хитозаном сорбента. В то же время видно, что графики зависимости $q - t^{0.5}$ не имеют классического вида, характерного для внутривещной диффузии, так как с одной стороны не проходят через начало координат, а с другой не являются прямыми линиями. Таким образом, полученный вид зависимостей в указанных координатах свидетельствует в пользу смешаннодиффузионной кинетики процесса сорбции и не позволяет однозначно выявить лимитирующую стадию.

Анализ зависимостей на рис. 7е показывает, что на начальных этапах заполнения пор молекулами адсорбата соблюдается линейная зависимость, т.е. может иметь место внешнедиффузионный характер кинетики адсорбции. Однако для E151 на $Fe_3O_4@ПЭИ$ линейная зависимость не сохраняется, что указывает на необходимость учета также взаимодействий типа сорбат-сорбат. Таким образом, массоперенос в порах сорбента возможно будет затруднен.

Заключение

На примере пищевых красителей алура красного АС (E129) и бриллиантового черного ВН (E151) показано, что наночастицы магнетита, модифицированные катионными полиэлектролитами ПЭИ и ХТЗ, являются перспективными

сорбентами для концентрирования сульфосодержащих анионных моно- и бисазокрасителей методом магнитной твердофазной экстракции. Их синтез и модификация протекают в течение одного часа вместо 7-50 часов для описанных в литературе других модификаторов МНЧ. Сорбция красителей протекает в мягких условиях в интервале рН 6-8, величины коэффициентов концентрирования и коэффициентов распределения более чем на порядок больше известных из литературы. Сорбция и десорбция протекают в течение 20-30 минут, сорбент отделяется от жидкой матрицы при действии постоянного магнита за 10-20 секунд. Сравнение изотерм сорбции и кинетики процесса показало, что модель Ленгмюра и псевдо-первый порядок предпочтительны для описания сорбции красителей. В кислой и нейтральной областях рН ответственными за сорбцию являются электростатические взаимодействия, а в щелочной значительную роль играют также водородная связь и гидрофобные взаимодействия. Предложенные сорбенты могут быть использованы как для сорбции и концентрирования красителей в химическом анализе, так и очистки от них сточных вод. Предпочтительным для использования является наномагнетит, модифицированный полиэтиленмином, который позволяет сорбировать и концентрировать красители в широком интервале рН 6-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Smirnov E.V. Food colorings. St. Petersburg: Professiya Publ. House, 2009. 352 p. (In Russ.)
2. Bolotov V.M., Nechaev A.P., Sarafanova L.A. Pishchevye krasiteli: klassifikatsiya, svoystva, analiz, primeneniye. SPb.: GIORD, 2008. 240 p. (In Russ.)
3. Abramsson-Zetterberg L., Ilbäck N.G. The synthetic food coloring agent Allura Red AC (E129) is not genotoxic in a flow cytometry-based micronucleus assay in vivo. *Food Chem. Toxicol.* 2013; 59: 86-89. <https://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.05.047>
4. European Food Safety Authority. Refined exposure assessment for Allura Red AC (E 129). *EFSA J.* 2015; 13(2): 4007. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4007>
5. European Food Safety Authority. Refined exposure assessment for Brilliant Black BN (E 151). *EFSA J.* 2015; 13(1): 3960. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3960>
6. 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; 29(10): 1202-1211. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.011>
7. Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). *Trends Anal. Chem.* 2016; 80: 641-654. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.014>
8. Fontanals N., Marcé R.M., Borrull F. Materials for Solid-Phase Extraction of Organic Compounds. *Separations.* 2019; 6(4): Article 56. <https://doi.org/10.3390/separations6040056>
9. Tikhomirova T.I., Ramazanova G.R., Apyari V.V. Adsorption preconcentration of synthetic anionic food dyes. *J. Anal. Chem.* 2017; 72(9): 917-934. <https://doi.org/10.1134/S1061934817090118>
10. Khal'zova S.A., Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenov V.F., Kozlov A.T. Sorbtsiya sinteticheskikh krasitelej polimerami s molekulyarnymi otpechatkami. *Sorbtionnye i Khromatograficheskie Protssy.* 2017; 17(1): 156-160. (In Russ.)
11. Egunova O.R., Konstantinova T.A., SHtykov S.N. Magnitnye nanochasticy magnetita v razdelenii i koncentrirovanii. *Izv. Sarat. Univ. Nov. Ser. Ser. Khim. Biol. Ecol.* 2014; 14(4): 27-34. (In Russ.) <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2014-14-4-27-35>
12. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of the organic compounds. *J. Anal. Chem.* 2016; 71(4): 321-338. <https://doi.org/10.1134/S1061934816040079>
13. Nguyen M.D., Tran H.-V., Xu S., Lee T.R. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications. *Appl. Sci.* 2021; 11: Article 11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>
14. Khabibullin V.R., Chetyrkina M.R., Obydeny S.I., Maksimov S.V., Stepanov G.V., SHtykov S.N. Study on doxorubicin loading on differently functionalized iron oxide nanoparticles: implications for controlled drug-delivery application. *Int. J. Mol. Sci.* 2023; 24: Article 4480. <https://doi.org/10.3390/ijms24054480>
15. Asfaram A., Ghaedi M., Abidi H., Javadian H., Zoladl M., Sadeghfar F. Synthesis of Fe₃O₄@CuS@Ni₂P-CNTs magnetic nanocomposite for sonochemical-assisted sorption and pre-concentration of trace Allura Red from aqueous samples prior to HPLC-UV detection: CCD-RSM design. *Ultrason. Sonochem.* 2018; 44: 240-250. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.011>
16. Bakheet A.A.A., Zhu X.S. Poly(ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as sorbent coupled with fluorescence spectrophotometry for separation/analysis of Allura red. *J Mol. Liq.* 2017; 242: 900-906. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.097>



17. Chen H., Deng X., Ding G., Qiao Y. The synthesis, adsorption mechanism and application of polyethyleneimine functionalized magnetic nanoparticles for the analysis of synthetic colorants in candies and beverages. *Food Chem.* 2019; 293: 340-347. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.111>
18. Li Q., Gao Q., Liu W., Zhu X. Choline Proline Ionic Liquid-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticle Magnetic Solid Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for Analysis of Allura Red in Lipstick Sample. *J. Cosmet. Sci.* 2021; 72: 347-361. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35262478>
19. Oymak T., Dural E. Determination of sunset yellow, allura red, and fast green using a novel magnetic nano-adsorbent modified with *Elaeagnus angustifolia* based on magnetic solid-phase extraction by HPLC. *Braz. J. Pharm. Sci.* 2023; 58: Article e20884. <https://doi.org/10.1590/s2175-97902022e20884>
20. Wang X., Chen N., Han Q., Yang Z., Wu J., Xue C., Hong J., Zhou X., Jiang H. Selective separation and determination of the synthetic colorants in beverages by magnetic solid-phase dispersion extraction based on a Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite followed by high-performance liquid chromatography with diode array detection: Sample Preparation. *J. Separ. Sci.* 2015; 38: 2167-2173. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500014>
21. Xi D., Deng X., Li H., Yao P. Preparation and characterization of Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂-NH₂ core-shell microspheres for extracting Allura Red from aqueous solution. *NANO: Brief Rep. Rev.* 2015; 10: Article 1550122. <https://doi.org/10.1142/S1793292015501222>
22. Yu Y., Fan Z. Magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC for the determination of Allura Red in food and beverage samples. *Food Addit. Contam. A.* 2016; 33: 1527-1534. <http://doi.org/10.1080/19440049.2016.1231937>
23. Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Ya., Fizer M., Sidey V. Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. *J. Mol. Struct.* 2017; 1144: 216-224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>
24. Egunova O., Reshetnikova I., Kazimirova K., Shtykov S. Magnetic Solid-Phase Extraction and Fluorimetric Determination of Some Fluoroquinolones. *J. Anal. Chem.* 2020; 75(1): 24-33. <https://doi.org/10.1134/S1061934820010062>
25. Koper G.J.M., van Duijvenbode R.C., Stam D.P.W., Steuerle U., Borkovec M. Synthesis and Protonation Behavior of Comblike Poly(ethyleneimine). *Macromolecules.* 2003; 36(7): 2500-2507. <https://doi.org/10.1021/ma020819s>
26. Crini G., Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progr. Polym. Sci.* 2008; 33: 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
27. Egunova O.E., Shtykov S.N. Koncentrirovaniye nekotorykh antibiotikov ftorhinolonovogo ryada metodom magnitnoy tverdo-faznoj ekstrakcii na nanochasticah magnetita. *Sorbtsionnyye i khromatogr. protsessy. Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protsessy.* 2018; 18(6): 825-835. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/610>
28. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 2004; 276: 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>



Информация об авторах / Information about the authors

К.О. Казиминова – аспирант, Институт химии СГУ, Саратов, Россия

С.Н. Штыков – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии СГУ, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, Институт химии СГУ, Саратов, Россия

K.O. Kazimirova – a graduate student of N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov, Russia, kazimirova-ks@mail.ru

S.N. Shtykov – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov, Russia, e-mail: shtykovsn@mail.ru

Статья поступила в редакцию 05.09.2023; одобрена после рецензирования 17.11.2023; принята к публикации 20.11. 2023.

The article was submitted 05.09.2023; approved after reviewing 17.11.2023; accepted for publication 20.11.2023.