

УДК 543.544

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Ю.В. Карсакова, Т.И. Тихомирова, Г.И. Цизин*

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии; *e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Предложен способ получения магнитных нанокompозитных сорбентов, основанный на сорбции магнитных наночастиц (МНЧ) Fe_3O_4 на гидрофобизированных кремнеземах с разными структурными характеристиками. Исследованы магнитные свойства, устойчивость и структурные характеристики полученных магнитных сорбентов. Изучено влияние внедрения наночастиц Fe_3O_4 в матрицу сорбентов на их сорбционную способность. Установлено, что сорбционные свойства гидрофобизированных кремнеземов, модифицированных МНЧ, зависят как от структурных параметров кремнеземной матрицы, так и от размеров молекул сорбатов.

Ключевые слова: сорбция, химически модифицированный кремнезем, наночастицы магнетита, магнитные сорбенты.

Пробоподготовка – важнейший начальный этап при проведении химического анализа, на котором определяемые микрокомпоненты концентрируют и отделяют от сопутствующих макрокомпонентов анализируемых объектов. В этих целях широко используют сорбционные методы, которые постоянно совершенствуются, в частности за счет получения новых сорбционных материалов. В последние годы применение наноматериалов в качестве сорбентов привлекает внимание исследователей. Особый интерес вызывают магнитные наноматериалы, преимущественно магнетит (Fe_3O_4), и магнитные сорбенты на их основе, поскольку можно управлять их перемещением в двухфазных системах с помощью внешнего постоянного магнитного поля. В настоящее время синтезировано много магнитных сорбентов, в основном, это сорбенты со структурой «ядро-оболочка» – магнитные наночастицы (МНЧ) с иммобилизованными на их поверхности различными неорганическими или органическими соединениями [1, 2]. Начаты работы по получению нанокompозитных сорбционных материалов, содержащих инкапсулированные магнитные наночастицы. Эти сорбенты получают относительно просто: сорбцией МНЧ или обработкой сорбентов растворами солей железа (II, III) при последующем формировании МНЧ на их поверхности. В настоящее время такие сорбенты на основе углерода и органополимерных матриц, в частности сверхсшитого полистирола, известны и успешно применяются в аналитической практике [3].

Представляет интерес получение магнитных сорбентов на основе гидрофобизированных кремнеземов, для которых характерны жесткость каркаса, стойкость к растворителям, ненабухаемость, отсутствие окраски и люминесценции, а также возможность варьирования их структурных характеристик.

Для изучения свойств новых магнитных сорбентов в качестве сорбатов выбраны интенсивно окрашенные синтетические анионные пищевые красители, сорбцию которых можно контролировать спектрофотометрическим методом. Кроме того, определение пищевых красителей в ряде пищевых продуктах по-прежнему актуально.

Цель работы – получение магнитных сорбентов на основе гидрофобизированных кремнеземов, изучение их свойств и возможности использования для концентрирования синтетических анионных пищевых красителей.

Экспериментальная часть

Реагенты. Для синтеза МНЧ использовали $FeCl_3$, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ и водный раствор NH_3 . В качестве исходных материалов для получения магнитных сорбентов использовали образцы кремнеземных сорбентов, химически модифицированных гексадецильными группами («БиоХимМак СТ», Россия), характеристики которых приведены в табл. 1.

Для оценки свойств новых сорбентов использовали растворы красителей в концентрации 0,1 г/л: Тартразин, Желтый «солнечный закат»

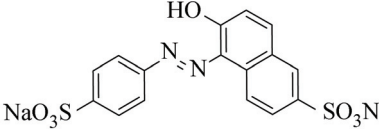
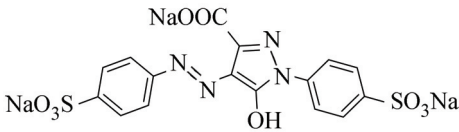
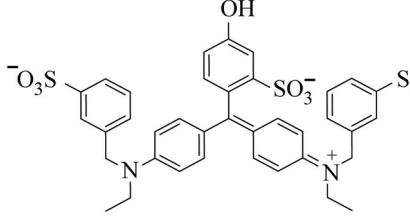
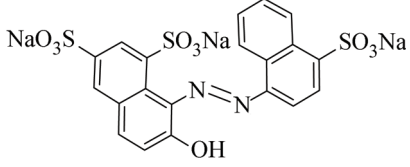
Т а б л и ц а 1

Характеристики используемых сорбентов

| Сорбент | Диаметр пор, нм | Размер частиц, мкм | $S_{уд}, м^2/г$ | Содержание С, % |
|--------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| ХМК-С ₁₆ -500 | 50 | 100–200 | 80 | 4,8 |
| ХМК-С ₁₆ -250 | 25 | 100–200 | 120 | 5,5 |
| ХМК-С ₁₆ -100 | 10 | 63–200 | 300 | 16,5 |
| ХМК-С ₁₆ -60 | 6 | 0,3–100 | 500 | 19,4 |

Т а б л и ц а 2

Структурные формулы красителей

| Название | Структурная формула | pKa | Форма |
|--------------------------------------|---|------|--|
| Желтый «солнечный закат» (ЖСЗ) |  | 0,3 | переход из одно- в двухзарядный анион |
| | | 10,6 | переход из двух- в трехзарядный анион |
| Тартразин (ТАР) |  | 2,9 | Переход из двух- в трехзарядный анион |
| | | 6,7 | переход из трех- в четырехзарядный анион |
| Зеленый прочный FCF (ЗП) |  | 2,8 | переход из одно- в двухзарядный анион |
| | | 8,6 | переход из двух- в трехзарядный анион |
| Понсо 4R (П-4R) |  | 0,03 | переход из двух- в трехзарядный анион |
| | | 9,5 | переход из трех- в четырехзарядный анион |

FCF, Зеленый прочный FCF, Понсо 4R («Sigma-Aldrich») (табл. 2).

Кроме того, в работе использовали соляную кислоту, метанол, этанол, бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), 2,4-динитрофенол, 10%-й раствор сульфосалициловой кислоты, стандартный раствор Fe(III) (1,0 г/л) («Экоаналитика», Россия).

Аппаратура. Спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали на мини-спектрофотометре «Eye-One Pro» («X-Rite», Швейцария). Оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре «СФ-103» («Аквилон», Россия). Значение pH растворов контролировали на pH-метре-ионмере

«Эксперт 001» («Эконикс-Эксперт», Россия). Магнитную ТФЭ проводили на электрохимическом шейкере «Экрос-6500» («Экросхим», Россия). Магнитный сорбент отделяли от раствора, используя магнит Nd-Fe-B (20×20×20 мм). Измерение ζ-потенциала наночастиц магнетита проводили методом динамического рассеяния света на установке «Zeta-analyzer» («Nano ZS, Malvern Instruments», Великобритания). Удельную поверхность и характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом сорбтометре «ASAP 2010 N» фирмы «Micromeritics» (США).

Методика получения магнитных наночастиц Fe_3O_4 . Наноразмерные частицы Fe_3O_4 получали путем химического осаждения по модифицированной методике Массара [4]. К 40 мл 0,5 М водного раствора аммиака постепенно добавляли смесь растворов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1,0 мл 1 М раствора в 2 М HCl) и $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (1,0 мл 0,5 М раствора). После чего полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин на электромеханическом шейкере при комнатной температуре. Концентрация Fe_3O_4 составила 2,75 мг/мл, средний диаметр частиц 16 нм.

Определение железа в образцах магнитных сорбентов. Магнитный сорбент (0,07 г) обрабатывали 5,0 мл 0,5 М раствора HCl в течение 24 ч. Далее проводили спектрофотометрическое определение содержания общего железа по методике [5]. Для этого 4 мл полученного раствора помещали в мерную колбу объемом 25 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой, аликвотную часть полученного раствора (5–10 мл) вносили в мерную колбу емкостью 25 мл и далее проводили определение общего содержания железа по методике построения градуировочного графика.

Методика построения градуировочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вносили стандартный раствор Fe(III), 2,5 мл 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты, 2,5 мл 10%-го раствора аммиака и доводили до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивали и оставляли на 5 мин для развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряли при длине волны $\lambda = 416$ нм ($l = 1$ см). Диапазон линейности градуировочного графика составлял 1–10 мкг/мл.

Методика проведения сорбции азокрасителей ЖСЗ, ТАРТ, П-4R. В 10,0 мл водного раствора, полученного смешением 1,0 мл раствора красителя (0,1 г/мл), 0,5 мл $9,2 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЦТАБ, помещали 0,07 г сорбента, предварительно обработанного этанолом (3×50 мкл). Сорбент перемешивали на шейкере до установления сорбционного равновесия, после чего отделяли от раствора фильтрованием или магнитной сепарацией (в случае магнитных сорбентов), высушивали на воздухе и регистрировали спектры диффузного отражения. Содержание красителя в водной фазе определяли по градуировочным зависимостям при максимальной длине волны поглощения ($\lambda_{ТАРТ} = 426$ нм, $\lambda_{ЖСЗ} = 480$ нм, $\lambda_{П-4R} = 506$ нм). Содержание красителя на сорбенте рассчитывали по разности значений исходной и равновесной концентрации в водной фазе.

Методика проведения десорбции азокрасителей. К 0,07 г сорбента, содержащего краситель, вносили 5,0 мл этанола и перемешивали на шейкере в течение 15 мин. После отделения сорбента измеряли оптическую плотность элюата при максимальной длине волны поглощения каждого красителя. Содержание красителей рассчитывали по градуировочным графикам (для каждого красителя был построен график в соответствующем растворителе).

Методика проведения сорбции 2,4-динитрофенола (ДНФ). В 10,0 мл раствора 2,4-динитрофенола ($c_{ДНФ} = 0,5$ мг/мл), pH 3 помещали 0,07 г сорбента, предварительно обработанного этанолом (3×50 мкл), и перемешивали на шейкере до установления сорбционного равновесия. Содержание ДНФ в водной фазе рассчитывали по градуировочному графику при 262 нм. Содержание ДНФ на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрациями в водной фазе.

Результаты и их обсуждение

Получение и исследование свойств магнитных сорбентов на основе гидрофобизированных кремнеземов. Ранее нами был разработан способ модифицирования сорбентов на основе кремнезема путем сорбции МНЧ из метанола. Исследована сорбция МНЧ из воды, ацетонитрила, этанола и метанола; показано, что они наиболее эффективно извлекаются из метанола [6]. Влияние растворителя на сорбцию связано, вероятно, с тем, что в разных растворителях заряды на поверхности МНЧ различаются (табл. 3). В разработанных условиях получены магнитные сорбенты на основе ХМК- C_{16} с разными структурными параметрами.

Синтезированные сорбенты суперпарамагнитны. Намагниченность насыщения сорбентов, полученных в одинаковых условиях, составила 0,8 и 1,1 э.м.е./г соответственно (рисунок).

Магнитные свойства сорбентов зависят от содержания магнетита в фазе сорбента. Определено содержание железа в полученных

Т а б л и ц а 3

ζ -Потенциал (мВ) поверхности МНЧ в разных растворителях

| Растворитель | 0,55 мг/мл |
|--------------|------------|
| Вода | -10,2 |
| C_2H_5OH | 0,3 |
| CH_3OH | 20,8 |

Содержание общего Fe в магнитных сорбентах ($n = 4$, $P = 0,95$)

| Сорбент | ХМК-С ₁₆ -500/Fe ₃ O ₄ | ХМК-С ₁₆ -250/Fe ₃ O ₄ | ХМК-С ₁₆ -100/Fe ₃ O ₄ |
|------------------|---|---|---|
| Содержание Fe, % | 0,34 ± 0,07 | 0,47 ± 0,09 | 0,49 ± 0,02 |

магнитных сорбентах (табл. 4). При увеличении диаметра пор в матрице исходных гексадецильных силикагелей содержание железа уменьшается, что связано, вероятно, с уменьшением удельной поверхности матрицы сорбентов.

Установлено, что полученные сорбенты устойчивы в диапазоне pH 2,9–7,0. В более кислой области происходит растворение наночастиц магнетита, а в более щелочной среде – разрушение кремнеземной матрицы.

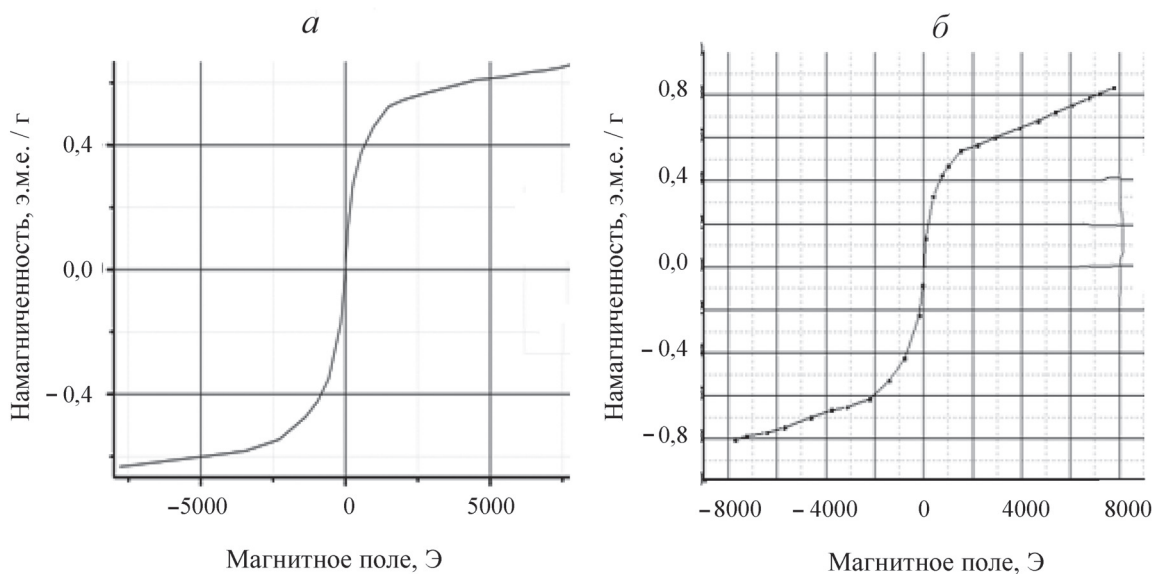
Методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 K на установке «ASAP 2010 N» проведено исследование пористой структуры и определена удельная поверхность исходных и магнитных сорбентов. Модифицирование магнетитом практически не приводит к изменению общей площади поверхности и удельного объема пор.

Сорбция пищевых анионных красителей. На основании сравнительного изучения сорбционных свойств исходных и магнитных сорбентов по отношению к красителю трифенилметанового ряда «Зеленый прочный» (ЗП) установлено, что модифицирование значительно влияет только при использовании сорбента с порами меньше 10 нм. На других исходных и магнитных сорбентах эффек-

тивность сорбции одинакова [6]. Согласно литературным данным, сорбция пищевых азокрасителей на гидрофобизированном кремнеземе максимальна в 0,5–1,0 M соляной кислоте [7], т.е. в условиях нестабильности магнитных сорбентов. Поэтому красители этого класса необходимо переводить в незаряженное гидрофобное соединение, например добавлением ион-парного реагента.

Установлено, что сорбция красителя ЖСЗ в присутствии бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) максимальна при pH 6. Следует отметить, что сорбция на кремнеземе и кремнеземе, модифицированном магнетитом незначительна, т.е. сами магнитные наночастицы не извлекают краситель. В интервале концентраций ион-парного реагента 0,12–0,46 mM степень извлечения практически постоянна.

Сорбция ЖСЗ, ТАР и П-4R в виде ассоциатов с ион-парным реагентом на магнитных сорбентах проходит медленнее и менее эффективно по сравнению с исходными сорбентами (табл. 5). Вероятно, вследствие большего содержания ионизированных групп красителей в условиях сорбции образуются ассоциаты с большим числом частиц ЦТАБ. Размер ионного ассоциата превышает раз-



Намагниченность насыщения: *a* – ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄; *б* – ХМК-С₁₆-250/Fe₃O₄

Таблица 5

Степень извлечения (R , %) азокрасителей на немагнитных (А) и магнитных (Б) сорбентах
 ($m_c = 0,07$ г, $c_{кр.} = 0,01$ г/л, $c_{ЦТАБ} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ М, $V = 10,0$ мл, $t = 60$ мин)

| Краситель | ХМК-С ₁₆ -100 | | ХМК-С ₁₆ -250 | | ХМК-С ₁₆ -500 | |
|-----------|--------------------------|----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| | А | Б | А | Б | А | Б |
| ЖСЗ | 96 | 65 | 95 | 55 | 93 | 40 |
| ТАРТ | 98 | 80 | 97 | 75 | 92 | 30 |
| П-4R | 75 | 50 | 45 | 40 | 40 | 20 |

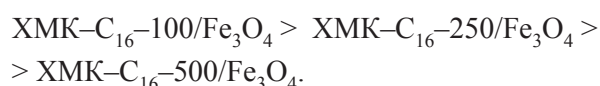
Таблица 6

Зависимость степени десорбции ЖСЗ от природы растворителя на ХМК-С₁₆-250/Fe₃O₄
 ($m_c = 0,07$ г, $c_{кр.} = 0,01$ г/л, $t = 15$ мин)

| Растворитель | Метанол | Этанол | Ацетонитрил | Изопропанол |
|--------------|---------|--------|-------------|-------------|
| Десорбция, % | 87 | 86 | 71 | 39 |

мер молекул самих красителей, поэтому при сорбции красителя ЗП, в отличие от сорбции ионных ассоциатов, практически нет различия в эффективности извлечения на исходных и магнитных сорбентах. Модифицирование сорбентов магнетитом способно уменьшать диаметр пор сорбента, что может вызвать стерические затруднения при сорбции частиц большого размера.

По эффективности сорбционного извлечения красителей магнитные сорбенты можно расположить следующим образом:



Десорбция пищевых анионных красителей.

Установлено, что десорбция красителя ЖСЗ (ацетонитрил, изопропропанол, метанол и этанол) наиболее эффективна при использовании метанола и этанола. В качестве десорбирующего агента выбран этанол ввиду его большей безопасности использования (табл. 6). В отличие от сорбции, десорбция в случае магнитных сорбентов проходит более эффективно по сравнению с исходными (табл. 7).

Сорбция 2,4-динитрофенола. Модифицирование магнетитом приводит к уменьшению эффективности сорбции больших по размеру молекул ионных ассоциатов красителей. Для молекул небольшого размера влияние модифицирования на сорбционные свойства может быть незначительным. Для проверки этого предположения

проведено изучение сорбции 2,4-динитрофенола на исходных и модифицированных магнетитом кремнеземах. Из полученных результатов видно, что эффективность сорбции ДНФ на исходных сорбентах практически одинакова для всех ХМК, за исключением ХМК-С₁₆-60, на котором коэффициент распределения в два раза выше. Это может быть связано с большим содержанием алкильных групп, т.е. большей гидрофобностью этого сорбента (табл. 8). Модифицирование сорбентов ХМК-С₁₆-100 и ХМК-С₁₆-60 магнетитом даже улучшает их сорбционные свойства по отношению к ДНФ. Магнитные сорбенты ХМК-С₁₆-500/Fe₃O₄ и ХМК-С₁₆-250/Fe₃O₄ извлекают ДНФ менее эффективно по сравнению с исходными.

Практическое применение. Метод магнитной твердофазной экстракции целесообразно использовать в тех случаях, когда разделение фаз другими способами, такими как фильтрование или центрифугирование, затруднительно. Например, при анализе молока или напитков, содержащих взвешенные частицы.

На примере ЖСЗ показана возможность определения красителя в растворе с использованием для извлечения магнитных сорбентов и дальнейшего его определения на поверхности сорбента методом спектроскопии диффузного отражения. Установлено, что с ростом концентрации красителей в растворе наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения

Т а б л и ц а 7

Степень десорбции красителей (%) этанолом с различных сорбентов: немагнитных (А) и магнитных (Б)
($m_c = 0,07$ г, $c_{кр.} = 0,01$ г/л, $t = 15$ мин)

| Краситель | ХМК-С ₁₆ -100 | | ХМК-С ₁₆ -250 | | ХМК-С ₁₆ -500 | |
|-----------|--------------------------|----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| | А | Б | А | Б | А | Б |
| ТАРТ | 88 | 94 | 79 | 86 | 78 | 82 |
| П-4R | 84 | 91 | 75 | 78 | 73 | 75 |

Т а б л и ц а 8

Коэффициенты распределения (D , см³/г) 2,4-динитрофенола на ХМК-С₁₆ ($m_c = 0,10$ г, $c_{диф} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ г/мл, $t = 30$ мин)

| | | | | |
|--------------------------|---|---|---|--|
| Сорбент | ХМК-С ₁₆ -500 | ХМК-С ₁₆ -250 | ХМК-С ₁₆ -100 | ХМК-С ₁₆ -60 |
| D , см ³ /г | $0,7 \cdot 10^2$ | $0,7 \cdot 10^2$ | $0,6 \cdot 10^2$ | $1,3 \cdot 10^2$ |
| Сорбент | ХМК-С ₁₆ -500/Fe ₃ O ₄ | ХМК-С ₁₆ -250/Fe ₃ O ₄ | ХМК-С ₁₆ -100/Fe ₃ O ₄ | ХМК-С ₁₆ -60/Fe ₃ O ₄ |
| D , см ³ /г | $0,2 \cdot 10^2$ | $0,3 \cdot 10^2$ | $1,5 \cdot 10^2$ | $1,4 \cdot 10^2$ |

в спектре диффузного отражения магнитных сорбентов. Построены градуировочные графики зависимости функции F образцов сорбентов от концентрации красителя в водном растворе, область линейности наблюдается в диапазоне 2,5–20 мг/л. Методика апробирована при анализе напитка.

Определение красителя Желтый «солнечный закат» проводили в безалкогольном напитке «Mirinda» без предварительной стадии пробоподготовки. Краситель извлекали непосредственно из напитка на сорбенте ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄.

Т а б л и ц а 9

Результаты определения красителя Желтый «солнечный закат» в напитке «Mirinda»
($m_{сорб.} = 0,10$ г, $n = 4$, $P = 0,95$)

| Введено, мг/л | Найдено, мг/л |
|---------------|---------------|
| 0 | 17 ± 2 |
| 7 | 26 ± 3 |

Правильность определения добавок аналита подтверждали методом «введено-найдено» (табл. 9).

Выводы

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что модифицирование гидрофобизированных кремнезёмов магнетитом уменьшает сорбционную способность полученных магнитных сорбентов по сравнению с исходными ХМК для извлечения крупных молекул на примере ионных ассоциатов азокрасителей. При сорбции молекул малого размера модифицирование МНЧ может приводить к улучшению сорбционных свойств гексадецилсиликагеля. Таким образом, сорбционные свойства гидрофобизированных кремнезёмов, модифицированных МНЧ, зависят как от структурных параметров кремнезёмной матрицы, так и от размеров молекул сорбатив.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00289).

Конфликта интересов нет.

Дополнительной информации нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen J., Zhu X. // Food Chemistry. 2016. Vol. 200. P. 10.
2. Roto R., Yusran, Kuncaka A. // Applied Surface Science. 2016. Vol. 377. P. 30.

3. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. // *Talanta*. 2016. Vol. 152. P. 203.
4. Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1149.
5. ГОСТ-4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. М., 2010.
6. Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И. Магнитные сорбенты на основе химически модифицированных кремнеземов: получение и свойства // *Сорбцион. и хроматогр. процессы*. 2018. Т. 18. № 6. С. 845.
7. Рамазанова Г.Р., Тихомирова Т. И., Апяри В. В. // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 6. С. 602.

Поступила в редакцию 10.01.2020

Получена после доработки 12.01.2020

Принята к публикации 20.01.2020

SYNTHESIS AND RESEARCH OF PROPERTIES OF MAGNETIC SORBENTS BASED ON HYDROPHOBIZED SILICA

I.V. Karsakova, T.I. Tikhomirova, G.I. Tsysin*

(*Moscow State University M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Division of analytical Chemistry; *e-mail: tsysin@analyt.chem.msu.ru*)

The method for producing magnetic nanocomposite sorbents based on sorption of magnetic nanoparticles (MNPs) Fe_3O_4 on hydrophobised silica with different structural characteristics was proposed. The magnetic properties, stability, and structural characteristics of the obtained magnetic sorbents were investigated. The effect of the incorporation of nanoparticles Fe_3O_4 into the sorbent matrix on their sorption capacity was studied. It was established that the sorption properties of hydrophobized silica modified by MNPs depend on both the structural parameters of the silica matrix and the size of the sorbate molecules.

Key words: sorption, chemically modified silica, magnetite nanoparticles, magnetic sorbents.

Сведения об авторах: Карсакова Юлия Валерьевна – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, инженер I категории (julia.karsakova@ya.ru); Тихомирова Татьяна Ивановна – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (tikhomirova-tatyana@ya.ru); Цизин Григорий Ильич – глав. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (tsisin@analyt.chem.msu.ru).